Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Л. В. КАНТОРОВИЧ

ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ ИНТЕГРАЛА СТИЛТЬЕСА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 11 XI 1934*)

Интеграл Стилтьеса [1]

$$\int_a^b x(t)\,d\Phi(t) = \lim_{\Delta t_i \to 0} \sum_{i=1}^{n} x(\tau_i)[\Phi(t_{i+1}) - \Phi(t_i)]$$

представляет весьма интересное и полезное в ряде математических и даже технических вопросов обобщение линейного функционала

$$\int_a^b x(t)\,\varphi(t)\,dt,$$

в который он обращается, если функция $\Phi(t)$ абсолютно непрерывна. Нам кажется, что для ряда вопросов представится полезным введение некоторых функционалов, аналогичных интегралу Стилтьеса.

Дадим следующее определение:

Пусть $x(t)$ и $\Psi(t)$ некоторые функции, определенные и конечные в промежутке (a, b). Если при различных разбиениях (a, b) на части

$$a = t_0 < t_1 < \ldots < t_n = b,$$

сумма

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} x(t_i) \frac{(t_{i+1} - t_i)\Psi(t_{i-1}) - (t_{i+1} - t_{i-1})\Psi(t_i) + (t_i - t_{i-1})\Psi(t_{i+1})}{(t_{i+1} - t_i)(t_i - t_{i-1})} \qquad [1]$$

стремится к определенному пределу, когда все разности $t_i - t_{i-1}$ равномерно стремятся к нулю, то этот предел будем называть обобщенным интегралом Стилтьеса и обозначать

$$\lim_{t_i - t_{i-1} \to 0} S = \int_a^b x(t) \frac{d^2\Psi(t)}{dt}. \qquad [2]$$

Отметим некоторые простейшие свойства обобщенного интеграла Стилтьеса.

1. Если функция $x(t)$ ограничена и интегрируема в смысле Римана, а функция $\Psi(t)$ имеет две непрерывные производные, то интеграл [2] существует и выражается через интеграл Римана:

$$\int_a^b x(t) \frac{d^2\Psi(t)}{dt} = \int_a^b x(t)\,\Psi''(t)\,dt.$$

Устанавливается применением формулы Тэйлора к каждому члену суммы [1].

2. Пусть $\Psi(t)$ имеет две непрерывные производные, всюду за исключением точек $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_m$, где делает скачки величиной $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_m$ и точек $\tau_1', \ldots, \tau_l'$, где ее производная $\Psi'(t)$ делает скачки $\sigma_1', \ldots, \sigma_l'$.

Функция $x(t)$ интегрируема, но при этом в точках $\tau_1, \ldots, \tau_m$ имеет производную, а в точках $\tau_1', \ldots, \tau_l'$ непрерывна. Тогда интеграл [1] выражается так:

$$\int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{m} \sigma_i x'(\tau_i) + \sum_{i=1}^{l} \sigma_i' x(\tau_i') + \int_a^b x(t)\,\Psi''(t)\,dt.$$

3. Справедливы простейшие калькулятивные свойства:

$$\text{a)}\quad \int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt} = \int_a^c x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt} + \int_c^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt},$$

$$\text{b)}\quad \int_v^b (C_1 x_1 + C_2 x_2)\frac{d^2(D_1\Psi_1 + D_2\Psi_2)}{dt} = C_1 D_1 \int_a^b x_1 \frac{d_2\Psi_1}{dt} + C_1 D_2 \int_a^b x_1 \frac{d^2\Psi_2}{dt} +$$

$$+ C_2 D_1 \int_a^b x_2 \frac{d^2\Psi_1}{dt} + C_2 D_2 \int_a^b x_2 \frac{d^2\Psi_2}{dt},$$

$$\text{c)}\quad \int_a^b x(t)\frac{d^2(\Psi(t) + At + B)}{dt} = \int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt}.$$

4. Если функция $\Psi(t)$ непрерывна и имеет везде конечные односторонние производные и существует обыкновенный интеграл Стилтьеса

$$\int_a^b x(t)\,d\,\Psi'(t),$$

то существует интеграл [2] и имеет то же значение.

Получается непосредственно применением теоремы о среднем к сумме [1].

5. Если функция $x(t)$ имеет непрерывную производную, а функция $\Psi(t)$ ограниченной вариации и кроме того имеет конечную производную в точках a и b, то интеграл [2] существует и

$$\int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt} = [x(t)\,\Psi'(t)]_a^b - \int_a^b x'(t)\,d\Psi(t).$$

Получается простой перегруппировкой членов в сумме [1].

Введем некоторые дополнительные определения:

Функцию $\Psi(t)$ называют конвексной в промежутке (a, b), если для нее

$$(t''-t)\,\Psi(t') + (t'-t'')\,\Psi(t) + (t-t')\,\Psi(t'') \geqslant 0,$$

при всех $t' < t < t''$ и если производные $\Psi'(a)$ и $\Psi'(b)$ существуют и конечны.

Разность двух конвексных функций называется функцией с ограниченной второй вариацией.* Для нее сумма

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \left| \frac{(t_{i+1}-t_i)\,\Psi(t_{i-1}) + (t_{i-1}-t_{i+1})\,\Psi(t_i) + (t_i - t_{i-1})\,\Psi(t_{i+1})}{(t_{i+1}-t_i)(t_i - t_{i-1})} \right|$$

* Функции с ограниченной второй вариацией рассматривались ранее (2).

ограничена, что и характеризует этот класс. Верхняя граница этой суммы называется второй вариацией функции $\Psi(t)$ и обозначается

$$\overset{b}{\underset{a}{V_2}}\Psi(t) = \int_a^b \left|\frac{d^2\Psi(t)}{dt}\right|.$$

6. Функция с ограниченной второй вариацией есть неопределенный интеграл функции ограниченной вариации, и, наоборот, всякий неопределенный интеграл функции ограниченной вариации имеет ограниченную вторую вариацию, и при этом

$$\int_a^b \left|\frac{d^2\Psi(t)}{dt}\right| = \int_a^b |d\Psi'(t)|.$$

7. Если функция $x(t)$ непрерывна, а $\Psi(t)$ с ограниченной второй вариацией, то интеграл [2] существует.

8. Если функция $\Psi(t)$ конвексна, а $x(t)$ непрерывна, то

$$\int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt} = x(\tau)\int_a^b \frac{d^2\Psi(t)}{dt} = x(\tau)[\Psi'(b) - \Psi'(a)],$$

где $a < \tau < b$.

9. Если рассмотреть пространство функций, имеющих непрерывную производную и удовлетворяющих условию $x(a) = x(b) = 0$, и за норму принять

$$\|x\| = \max_{a\leq t\leq b} |x'(t)|,$$

то общий вид линейного функционала в этом пространстве есть

$$\int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt},$$

где $\Psi(t)$ функция ограниченной вариации.

Мы не останавливаемся здесь на дальнейших свойствах, а также на вполне очевидном дальнейшем обобщении, именно на введении интегралов вида

$$\int_a^b x(t)\,d^n\Psi(t),$$

а также на построении интегралов, обобщающих интеграл Стилтьеса-Радона-Гюнтера для функций двух переменных. Дадим одно применение интеграла [2] к решению уравнений более общего вида, чем линейные дифференциальные. Рассмотрим уравнение

$$L(y) + \int_a \int_a M(y)\,dt = \Psi(t), \qquad [3]$$

где $L(y)$ дифференциальный оператор $(n-2)$-го, а $M(y)$ n-го порядка. Если существует $\Psi''(t)$, то это уравнение можно свести к обыкновенному линейному уравнению:

$$[L(y)]'' + M(y) = \Psi''(t).$$

Частное решение этого уравнения будет

$$\Phi(t) = \int_a^t \Gamma(t, \tau)\, \Psi''(\tau)\, d\tau.$$

Однако такое сведение неприменимо, например, если $\Psi(t)$ или $\Psi'(t)$ разрывны. Тогда, как можно установить с помощью предельного перехода, частное решение уравнения [3] может быть получено из функции:

$$\Phi(t) = \int_a^t \Gamma(t, \tau)\, d^2\Psi(\tau).$$

Уравнения вида [3] встречаются и в некоторых технических вопросах.*

Научно-исследовательский институт
математики и механики
Ленинградского государственного
университета.

Поступило
11 XI 1934.

MATHÉMATIQUES

SUR UNE GÉNÉRALISATION DE L'INTÉGRALE DE STIELTJES

Par L. KANTOROVIČ (KANTOROVITCH)

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 11. XI. 1934*)

RÉSUMÉ

L'intégrale bien connue de Stieltjes a la forme

$$\int_a^b x(t)\, d\Phi(t) = \lim_{t_i - t_{i-1} \to 0} \sum_{i=1}^{n} x(\tau_i)\, [\Phi(t_i) - \Phi(t_{i-1})].$$

Le but de cette note est de proposer une généralisation de cette notion.

Considérons la somme S (formule [1] du texte russe, p. 417), où

$$a = t_0 < t_1 < \ldots < t_n = b.$$

La limite de cette somme, quand toutes les différences $t_1 - t_{i-1}$ tendent vers zéro, est l'intégrale de Stieltjes généralisée (v. [2]).

On peut démontrer quelques propriétés de cette intégrale. Citons par exemple.

1) Soit $x(t)$ intégrable au sens de Riemann et admettons que $\Psi''(t)$ existe et soit continue, alors

$$\int_a^b x(t)\, \frac{d^2\Psi(t)}{dt} = \int_a^b x(t)\, \Psi''(t)\, dt.$$

2) Si la fonction $\Psi'(t)$ existe et est finie et qu'existe également l'intégrale ordinaire de Stieltjes

$$\int_a^b x(t)\, d\Psi'(t)$$

* Для случая обыкновенных интегралов Стилтьеса аналогичная теорема была установлена в моей статье „Применение теории интегралов Стилтьеса к вопросу о расчете балки, лежащей на упругом основании“ (3).

il existe aussi l'intégrale généralisée

$$\int_a^b x(t)\frac{d^2\Psi(t)}{dt}\int_a^b x(t)\,d\Psi'(t).$$

On peut appliquer les intégrales généralisées à l'intégration d'un type d'équations un peu plus générales que les équations différentielles linéaires (v. [3]).

Institut de Mathématiques
et de Mécanique de l'Université.
Leningrad.

Manuscrit reçu
le 11. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Лебег. Теория интегрирования. ЛТТИ, 1934, гл. X. [2] A. Winternitz. Leipz. Ber., Bd. 69, S. 249. — Eberhard Hopf. Dissertation „Über die Zusammenhänge zwischen gewissen höheren Differenzquotienten...“ Berlin, 1926. — Popovičiu. Mathematicae, 8. p. 1, Cluj, 1934. [3] Л. В. Канторович. Труды Ленингр. инст. пром. стр., вып. 1, стр. 23, Ленинград, 1934.

ФИЗИКА

К. С. ЕВСТРОПЬЕВ и Н. В. СУЙКОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТЕКЛА НА ВЕЛИЧИНУ ФАЗОВОГО ПОТЕНЦИАЛА: СТЕКЛО — ВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 28 X 1934*)

§ 1. Целью настоящей работы, предпринятой по предложению академика И. В. Гребенщикова, было выяснение зависимости фазового потенциала стекло — водный раствор электролита от состава стекла. Как впервые показал Горовиц, фазовый потенциал на границе стекло — водный раствор электролита зависит не только от природы электролита, но и от природы самого стекла. Однако большинство исследований в этой области были проделаны на случайных сортах стекол, часто довольно сложного состава (1), что очевидно затрудняло выводы о влиянии состава стекла на величину фазового потенциала. Поэтому в нашей работе, чтобы не усложнять явление, исследованные стекла брались возможно простые, содержащие не больше трех компонентов.

§ 2. Схема и приборы. Изготовление стеклянных электродов производилось путем приварки, либо путем приклейки расплавленным шеллаком тонкой стеклянной пленки из исследуемого стекла к расплющенному концу стеклянной трубки. Внутренняя полость стеклянной трубки заполнялась насыщенным раствором Hg_2Cl_2 в 0.1 n HCl. В этот раствор погружался маленький каломельный электрод типа Юза (2). Снаряженный таким образом стеклянный электрод погружался в исследуемый раствор, и потенциал его промерялся по отношению к другому нормальному насыщенному каломельному электроду. Измерение электродвижущей силы (э. д. с.) цепи производилось по компенсационной схеме Фишера, в качестве нуль инструмента служил квадрантный электрометр.

§ 3. Выбор состава для двухкомпонентных стекол (табл. 1) объясняется диаграммой равновесия при кристаллизации. Из стекла № 2 при медленном охлаждении выделяются кристаллы кремнезема, стекло № 2 соответствует процентному составу эвтектики между Na_2O2SiO_2 и SiO_2, стекло № 3 близко к определенному соединению Na_2O2SiO_2 и № 4 соответствует процентному составу эвтектики между Na_2OSiO_2 — Na_2O2SiO_2.

Таблица 1—Tabelle 1

№ стекла Glas №	Мол. % N_2O Mol. Proz. Na_2O	Мол. % SiO_2 Mol. Proz. SiO_2	Мол. % K_2O Mol. Proz. K_2O
1	20	80	—
2	30	70	—
3	35	65	—
4	42.5	57.5	—
5	—	80	20

Состав трехкомпонентрых стекол дает табл. 2.

Таблица 2—Tabelle 2

№ Стекла	Состав	Glas №	Zusammensetzung
6	Стекло № 1 + 20% вес. BaO	6	Glas № 1 + 20% Gew.-Proz. BaO
7	„ „ + 5% „ MgO	7	„ „ + 5% „ „ MgO
8	„ „ + 20% „ PbO	8	„ „ + 20% „ „ PbO
9	„ „ + 5% „ ZnO	9	„ „ + 5% „ „ ZnO
10	„ „ + 3% „ Al_2O_3	10	„ „ + 3% „ „ Al_2O_3
11	„ „ + 10% „ B_2O_3	11	„ „ + 10% „ „ B_2O_3

Шихта для стекол составлялась из химически чистых реактивов Кальбаума, варка стекла велась в платиновом тигле.

§ 4. Для характеристик различных сортов стекол в отношении э. д. с. был выбран метод электрометрического титрования кислоты щелочью, при котором определялась величина изменения э. д. с. в зависимости от изменения концентрации H-ионов. Определение и сопоставление абсолютной величины фазового потенциала стеклянных электродов благодаря трудной их воспроизводимости не может быть достаточно характерным. Кривая же электрометрического титрования, произведенная с различными электродами, данного сорта стекла является вполне воспроизводимой. При опытах брались 20 см³ $\frac{1}{40} n$ HCl, к которым постепенно кубик за кубиком прибавлялся 0.1 n NaOH и производилось определение э. д. с. Результаты измерений таковы: потенциал стеклянного электрода для всех стекол зависит от pH раствора. Однако зависимость эта для разных сортов стекла неодинакова.

Прежде всего для стекол состава NO_2 — SiO_2 замечена следующая закономерность. Стекло с 80% Mol SiO_2 дает кривую зависимости э. д. с. от концентрации ионов водорода нормального билогарифмического вида, совершенно совпадающую с кривой, полученной для Pt — H_2 электрода. Стекла с большим содержанием Na_2O, имея ту же форму кривой, обладают однако меньшей разностью э. д. с. при переходе от кислой области к щелочной. Например, при переходе от pH = 1.00 к pH = 10.0 величина изменения э. д. с. для платино-водородного электрода и для электрода из стекла № 1 равна 0.577 V (при t = 18° C), тогда как для стекла № 2

(см. табл. 1) изменение э. д. с. составляет лишь 250—300 mV. Стекла № 3 в тех же условиях имеет эту разность равной 150—200 mV, и наконец стекло № 4 дает разность 50—100 mV. Стекло № 5 ведет себя совершенно аналогично стеклу № 1 и Pt — H_2 электроду. Таким образом, полная замена окиси натрия окисью калия не оказывает влияния на изменение величины э. д. с. Стекла из трех компонентов могут быть разделены по характеру кривой изменения э. д. с. от концентрации ионов водорода на две группы. Первую группу составляют стекла с добавками CaO, MgO, BaO, PbO, для которых кривые э. д. с. в зависимости от pH незначительно отклоняются от кривой, соответствующей водородному электроду. Стекла с ZnO, Al_2O_3 и B_2O_3 составляют другую группу. Кривые изменения э. д. с. для стекол этой группы значительно отклоняются от кривых первой группы. Это отклонение выражено прежде всего в уменьшении величины разности между э. д. с. кислой и щелочной областей. Для цинкового стекла (№ 9) ΔE составляет 400 mV, для алюминиевого стекла (№ 10) $\Delta E = 200$ mV, борное стекло (№ 11) имеет $\Delta E = 100$ mV.

§ 5. Стеклянные электроды способны изменять величину э. д. с. не только при изменении концентрации ионов водорода, но и других катионов. С целью выяснить характер влияния катионов на величину фазового потенциала стекло — раствор электролита, были поставлены следующие опыты: измерены потенциалы электродов из стекол бариевого (№ 6) цинкового (№ 9), свинцового (№ 8), магниевого (№ 7) в растворах соответствующих солей при изменении их концентрации. Например, потенциал стеклянного электрода из бариевого (№ 6) стекла промерялся в ряде растворов $BaCl_2$, в каждом из которых концентрация соли изменялась два раза. Из проделанных измерений следует, что концентрация соответствующих ионов влияет на потенциал стеклянного электрода, и изменение э. д. с., получаемое в результате изменения концентрации катиона, довольно близко отвечает изменениям, которые давал бы в тех же условиях соответствующий металлический электрод.

Таким образом, стекло, содержащее BaO, ведет себя в растворе бариевых солей как металлический бариевый электрод.

Подобное поведение бариевого стеклянного электрода можно было бы объяснить, рассматривая стекло как твердый электролит, содержащий в определенной концентрации ионы бария, присущие стеклу благодаря его составу. Это объяснение не является достаточным, так как на величину потенциала стеклянного электрода оказывают влияние и посторонние катионы, наличие которых в массе стекла предполагать нельзя. Например, электрод из бариевого стекла, не содержащий кальция, отзывается на изменение ионов кальция в растворе. Еще с большей отчетливостью подобное явление имеет место для одновалентных исследованных нами Na- и Li-ионов. При пользовании электродом, построенным из стекла № 11, измерение э. д. с. при изменении концентрации Na- и Li-ионов точно такое же, какое можно было бы ожидать на металлическом, натриевом и литиевом электродах.

§ 6. Обсуждение результатов. Поведение стеклянного электрода как водородного может быть объяснено адсорбцией ионов H на поверхности стекла, как это предлагает Горовиц. Если концентрация H-ионов на поверхности стекла обозначить $C_н'$, а в растворе $C_н$, то для потенциала на границе стекло — электролит может служить следующее выражение:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_н'}{C_н} + K, \qquad [1]$$

где K постоянная, обусловленная конструкцией стеклянного электрода. При постоянной концентрации H-ионов на адсорбируемой поверхности изменение потенциала стеклянного электрода будет аналогичны изменениям потенциала $Pt — H_2$ электрода. В случае же когда концентрация H-ионов на поверхности стекла изменяется с концентрацией H-ионов окружающего раствора, уравнение [1] должно быть изменено. Пусть адсорбция ионов водорода на поверхоости стекла идут по изотерме Фрейндлиха, т. е.

$$C_H' = K_1 C_H^{\frac{1}{n}}.$$

В таком случае разность $\Delta\pi$ для двух растворов с различным содержанием H-ионов принимает выражение

$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2 = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}, \qquad [2]$$

где C_1 и C_2 концентрация ионов в двух различных растворах. Некоторые опытные данные подтверждают справедливость формулы [2].

Что касается влияния других катионов на потенциал стеклянного электрода, то и здесь оно проще всего может быть объяснено адсорбционными процессами, текущими на поверхности стекла.

Оказывается, что влияние других катионов (например Na, Li, Ba и др.) выступает особенно отчетливо в областях с малой концентрацией H-ионов, т. е. в областях нейтральных и щелочных. Отсюда можно предположить, что вообще при наличии в растворе ряда различных катионов влияние их на потенциал стеклянного электрода будет зависить от их концентрации. Активными в отношении влияния на потенциал стеклянного электрода будут повидимому ионы, находящиеся в растворе в наибольшей концентрации. Можно думать, что адсорбированные ионы находятся в адсорбционном слое под некоторой силой, которую можно рассматривать как своеобразную электролитическую упругость растворения.

Ионы, находящиеся в адсорбционном слое в наибольшей концентрации, обладают как бы наибольшей электролитической упругостью растворения, и потому влияние их на потенциал стеклянного электрода сказывается особенно отчетливо; влияние других катионов в таком случае подавлено. Отсюда понятно известное различие в поведении стеклянного электрода в кислых и щелочных областях.

Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
28 IX 1934.

PHYSIK

EINFLUSS DER ZUSAMMENSETZUNG DES GLASES AUF DIE GRÖSSE DES PHASENGRENZPOTENTIALS: GLAS — WÄSSERIGE LÖSUNG VON ELEKTROLYTEN

Von K. EVSTROPJEV und N. SUJKOVSKAJA

(*Vorgelegt von I. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 28. X. 1934*)

1. Vorliegende Arbeit die auf Veranlassung von I. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, unternommen war, bezweckt die Klarlegung der Abhängigkeit des Phasengrenzpotentials Glas — wässerige Lösung eines Elektrolyten von der Zusammensetzung der Glases. Wie zuerst von Horowitz nachgewiesen, hängt dieser Potentialsprung an der Grenze Glas — wässerige Lösung von Elektrolyten nicht nur von der Beschaffenheit der Natur des Elektrolytes, sondern auch von der Natur des Glases selber ab.

Die Mehrzahl der diesbezüglichen Untersuchungen wurde jedoch an zufälligen Glassorten von öfters ziemlich komplizierter Zusammensetzung ausgeführt (1), wodurch jegliche Schlüsse über den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Grösse der Potentialdifferenz erschwert waren.

Daher wurden in unserer Arbeit, um die Erscheinung nicht zu komplizieren, nach Möglichkeit einfache Gläser verwandt, die nicht mehr als drei Komponenten enthielten.

2. Schema und Apparate. Die Herstellung von Glaselektroden geschah mittels Anlötens oder Anklebens (mit geschmolzenem Schellack) eines feinen Häutchens von der untersuchten Glassorte an das platt gedrückte Ende einer Glasröhre. Der innere Hohlraum der Röhre wurde mit einer gesättigten Lösung von Hg_2Cl_2 in $0.1/n$ HCl angefüllt. In diese Mösung wurde eine kleine Kalomelelektrode vom Hughes, schen Typus (2) eingeführt. Die auf diese Art hergestellte Glaselektrode wurde in die zu untersuchende Lösung getaucht und deren Potential inbezug auf eine andere normale gesättigte Kalomelelektrode ermittelt. Die Messung der elektomotorischen Kraft im Stromkreis erfolgte nach dem Kompensationsschema von Fischer, wobei als Null-Instrument ein Quadrantelektrometer diente.

3. Die Wahl der Zusammensetzung für zwei als Komponenten zu verwendende Gläser (Tabelle 1, S. 422) erklärt sich aus dem Gleichgewichtsdiagramm für die Kristallisation. Aus dem Glase № 1 sondern sich bei langsamer Abkühlung Kieselerde-Kristalle aus, Glas № 2 entspricht dem eutektischen Mengenverhältnis von $Na_2O \cdot 2SiO_2$ und SiO_2, Glas № 3 steht der bestimmten Verbindung $Na_2O \cdot 2SiO_2$ nahe und Glas № 4 entspricht der eutektischen Mischung von $Na_2O SiO_2$ und $Na_2O 2SiO_2$.

Die Zusammensetzung der Gläser aus drei Komponenten ist in Tabelle 2 angegeben (S. 422).

Die Gläser wurden mit chemisch reinen Kahlbaum'schen Reagenzien beschickt, das Abkochen des Glases geschah in einem Platintiegel.

4. Zur Charakterisierung verschiedener Arten von Gläsern in Hinsicht der elektromotorischen Kraft wurde das Verfahren des elektrometrischen Titrierens der Säure mit Alkalien gewählt, mit welchem die Grösse der Veränderung der elektromotorischen Kraft in Abhängigkeit von der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bestimmt wurde. Die Bestimmung und Vergleichung der absoluten Grössen des Phasengrenzpotentials von Gleselektroden kann wegen deren schwierigen Reproduzierbarkeit nicht in genügendem Masse charakteristisch sein. Die Kurve des elektrometrischen Titrierens, dagegen, mit an verschiedenen Elektroden angegebenen Glassorten ausgeführt, ist durchaus reproduzierbar. In unseren Versuchen wurden 20 cm³ von $\frac{1}{40} n$HCl-Lösung genommen, und mittels 0.1 *n* NaOH titriert mit jedesmaliger Bestimmung der elektromotorischen Kraft. Die Messungsergebnisse lauten folgendermassen: das Potential der Glaselektrode hängt für alle Gläser vom *p*H der Lösung ab. Diese Abhängigkeit ist jedoch für verschiedene Glassorten verschieden. Vor allem wurde für Gläser von der Zusammensetzung $Na_2O—SiO_2$ folgende Gesetzmässigkeit bemerkt: Glas mit 80 Mol.-Proz. SiO_2 gibt für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Wasserstoffionenkonzentration eine Kurve von normaler bilogarithmischer Gestalt, welche mit der für eine $Pt—H_2$-Elektrode erhaltenen Kurve vollständig übereinstimmt. Gläser mit höherem Gehalt von Na_2O, weisen jedoch, unter Beibehaltung derselben Kurvenform, einen geringeren Potentialsprung beim Übergang vom sauren Gebiet ins alkalische auf. So ist, z. B. beim Übergang von $p\text{H} = 1.00$

zu $pH = 10.0$ die Grösse der Veränderung des Potentialsprunges für die Platinwasserstoffelektrode und für die Glaselektrode № 1 = 0.577 Volt (bei $t = 18°$ C), während dieselbe Grösse für eine Elektrode aus Glas № 2 (s. Tabelle 1, S. 422) blos 250—300 mV, bei Glas № 3 in denselben Bedingungen 150—200 mV und endlich bei Glas № 4 50—100 mV beträgt. Glas № 5 benimmt sich ganz analog № 1 und der $Pt - H_2$-Elektrode. Also übt ein völliger Ersata von Natriumoxyd durch Kaliumoxyd keinen Einfluss auf die Veränderung der elektromotorischen Kraft aus. Dreikomponentige Gläser konnen nach Massgabe der Kurve der Veränderung der elektromotorischen Kraft in Abhängigkeit von der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in zwei Gruppen geteilt werden. In die erste Gruppe gehören gläser mit Zusatz von CaO, MgO, BaO, PbO, für welche die betreffenden Kurven unbedeutende Abweichungen von der einer Wasserstoffelektrode entsprechenden Kurvenform aufweisen. Gläser mit ZnO, Al_2O_3 und B_2O_3 bilden die andere Gruppe.

Besagte Kurven für die Gläser dieser Gruppe bieten erhebliche Abweichungen von den Kurven der ersten Gruppe. Das äussert sich vor allem in einer Herabsetzung des Unterschieds in der Grösse der elektromotorischen Kraft im sauren und im alkalischen Gebiete. Für das Zinaglas (№ 9) betragt diese Differenz ΔE ca. 400 mV, für Aluminiumglas (№ 10) $\Delta E = 200$ mV, für Borglas (№ 11) ist $\Delta E = 100$ mV.

5. Glaselektroden haben die Fähigkeit die Grösse der elektromotorischen Kraft abzuändern, und zwar nicht blos bei Änderung der Konzentration von Wasserstoff, sondern auch für andere Kationen. Um den Charakter des Einflusses der Kationen auf die Grösse des Phazengrenzpotentials Glas—Elektrolytenlösung klarzulegen, wurden folgende Versuche vorgenommen: gemessen wurden die Potentiale von Elektroden aus Baryum- (№ 6), Zink- (№ 9), Blei- (№ 8) Magnesiumglas (№ 7) in Lösungen der entsprechenden Salze bei Änderungen ihrer Konzentration. So wurde, z. B., das Potential einer Glaselektrode aus Bariumglas (№ 6) in einer Anzahl Lösungenvon $BaCl_2$ gemessen, wobei in jeder Lösung die Konzentration des Salzes zweimal verändert wurde. Aus den angestellten Messungen ergibt sich, dass die Konzentration der entsprechenden Ionen das Potential der Glaselektrode beeinflusst und dass die aus der Konzentrationsänderung des Kations entstehenden Veränderungen der elektromotorischen Kraft recht gut mit denjenigen Veränderungen übereinstimmen, welche unterderselben Verhältnissen eine metallische Elektrode aufweisen würde.

So benimmt sich denn das BaO-enthaltende Glas in einer Lösung von Baryumsalzen so, wie eine metallische Baryumelektrode.

Ein solches Verhalten der Baryumglaselektrode liesse sich erklären, wenn man das Glas als einen festen Elektrolyten betrachtete, welcher die dem Glase auf Grund seiner Zusammensetzung eigenen Baryumionen in bestimmter Konzentration enthielte.

Diese Erklärung kann jedoch nicht ausreichen, da auf das Potential der Glaselektrode auch fremde Kationen Einfluss haben, deren Vorhandensein in der Glasmasse nicht anzunehmen ist. So, z. B. reagiert eine Elektrode aus nicht kalziumhaltigem Baryumglas auf Abänderung des Gehaltes der Lösung an Kalziumionen. Mit noch grösserer Schärfe tritt dieselbe Erscheinung für die von uns untersuchten Na- und Li-Ionen auf. Bei Verwendung einer aus Glas № 11 hergestellten Elektrode ist die Veränderung der elektromotorischen Kraft bei Konzentrationsveränderung der Na- und Li-Ionen ganz dieselbe, welche sich an metallischen Natrium- und Lithiumelektroden erwarten liesse.

6. Diskussion der Ergebnisse. Die Ähnlichkeit des Verhaltens der Glaselektrode mit demjenigen einer Wassertoffelektrode kann durch Adsorption von Wassertoffionen an der Glasoberfläche, dem Vorschlage von Horowitz gemäss, erklärt werden. Wenn man die Konzentration der H-Ionen an der Glasoberfläche mit C_H', in der Lösung mit C_H bezeichnet, so gilt für das Potential an der Grenze Glas — Elektrolyt der nachfolgende Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_H'}{C_H} + K, \qquad [1]$$

wo K eine Konstante ist, die von der Konstruktion der Glaselektrode abhängt. Bei beständiger Konzentration der H-Ionen an der Adsorptionsfläche werden die Potentialänderungen der Glaselektrode den Potentialänderungen einer Pt—H_2-Elektrode analog verlaufen. Im Falle dagegen, dass die Wasserstoffionenkonzentration sich an der Glasoberfläche parallel mit der Änderung derselben Grösse für die umgebende Lösung gleichfalls verändert, muss Gleichung [1] abgeändert werden. Es vollziehe sich die Adsorption der Wasserstoffionen an der Glasoberfläche nach der Isotherme von Freundlich, d. i.

$$C_H' = K_1 C_H^{\frac{1}{n}}.$$

Dann erhält die Differenz $\Delta\pi$ für zwei Lösungen mit verschiedenen H-Ionengehalten die Gestalt:

$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2 = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}, \qquad [2]$$

wo C_1 und C_2 die Ionenkonzentrationen in den zwei verschiedenen Lösungen wiedergeben.

Einige Versuchsergebnisse bestätigen die Gültigkeit der Formel [2].

Was den Einfluss von anderen Kationen auf das Potential der Glaselektrode betrifft, so kann derselbe am einfachsten gleichfalls auf Grund von an der Glasoberfläche ablaufenden Adsorptionsprozessen erklärt werden.

Es erweist sich, dass der Einfluss der „fremden" Kationen (z. B., Na, Li, Ba u. a. m.) in den Gebieten von geringer H-ionenkonzentration, d. h., in neutralen und alkalischen Gebieten hervortritt. Hieraus lässt sich folgern, dass überhaupt bei Vorhandensein einer Reihe von verschiedenen Kationen in der Lösung deren Einwirkung auf das Potential der Glaselektrode von der jeweiligen Konzentration abhängen wird. Aktiv in Hinsicht der Beeinflussung des Potentials der Glaselektrode werden augenscheinlich die in der Lösung mit der allergrössten Konzentration auftretenden Ionen sein. Es lässt sich denken, dass die adsorbierten Ionen in der absorbierenden Schicht einer Kraft unterworfen sind, welche man als eine eigenartige elektrolytische „Lösungstension" ansehen kann. Den in der adsorbierenden Schicht in stärkster Konzentration vorhandenen Ionen ist gleichsam die grösste elektrolytische Lösungstension eigen und daher äussert sich deren Einwirkung auf das Potential der Glaselektrode mit besonderer Schärfe; der Einfluss der übrigen Kationen ist in diesem Falle unterdrückt.

Hieraus wird ein gewisser Unterschied des Betragens der Glaselektrode in den saueren und in den alkalischen Gebieten verständlich.

Optisches Institut.
Leningrad

Eingegangen
d. 28. IX. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ZS. f. Physik, 15 (369), 1923. [2] Hughes. Journ. Chem. Soc. (London), 1928, p. 491.

ФИЗИКА

В. М. ЮЖАКОВ

ВЫХОД ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ НАТРИЯ В КАМЕННУЮ СОЛЬ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 22 X 1934*)

Один из способов окрашивания кристаллов каменной соли состоит в том, что в кристалле высверливается небольшое отверстие, в которое закладывается кусочек металлического натрия. Затем отверстие закрывается пришлифованной пластинкой из соли, и кристалл нагревается до высокой температуры в пределах от 550 до 780°. Из натрия в каменную соль распространяется интенсивная фиолетовая окраска, которая при быстром охлаждении до комнатной температуры превращается в типичную желтую окраску атомарно распределенного натра. Если включить кристалл в электрическую цепь так, чтобы отверстие с натрием служило катодом, то окраска распространяется значительно быстрей. По современным взглядам процесс окрашивания объясняется выходом электронов из натрия в каменную соль (1).

В настоящем сообщении изложены предварительные результаты количественного изучения этого явления.

Кристаллы NaCl обычно брались в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1 \times 1 \times 1.5$ см^3. На одной из поверхностей 1×1 см^2 высверливалось плоскодонное отверстие диаметром 5—6 мм и глубиной 1—2 мм, в которое закладывался натрий. Затем отверстие закрывалось крышкой из пластинки каменной соли с проволочным вводом, проходившим через нее.

После этого кристалл зажимался в специальный станок, к которому подводился ток. Один полюс батареи непосредственно соединялся со станком, другой с металлическим вводом в крышке кристалла, изолированном от станка слюдой и кварцем.

Станок с кристаллом помещался в электрическую печь со слюдяными окошками и нагревался до 710°. Пока температура печи устанавливалась, через кристалл пропускался слабый ток, идущий от отверстия с натрием к каменной соли, для того чтобы задержать выход электронов из натрия.

Когда же температура устанавливалась, направление тока менялось, к кристаллу прикладывалась определенная разность потенциалов в пределах от 80 до 960 V, и начинался процесс окрашивания. Окраска доводилась до метки, лежавшей на расстоянии около $^2/_3$ длины кристалла, считая от катода.

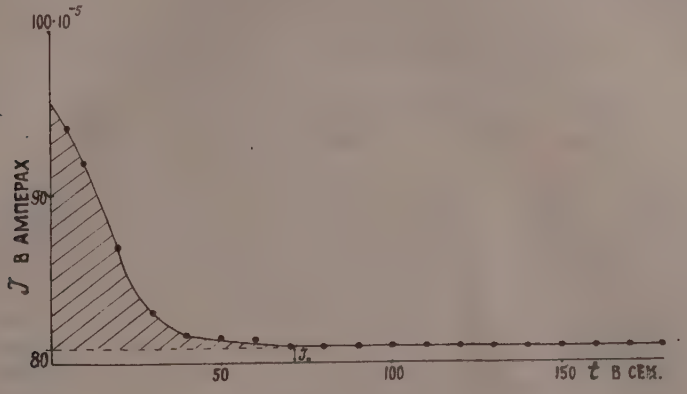
После этого температура печи снижалась до 510°, и вновь пропускался ток, но уже в обратном направлении, причем кристалл обесцвечивался*. Ток J, вызывающий обесцвечивание, быстро убывает по мере того, как электроны уходят обратно в натрий.

Когда процесс обесцвечивания закончен, ток принимает постоянное значение J_0. На фиг. 1 даны результаты одного из таких опытов. Заштрихованная площадь, представляет собой то количество электричества, которое было перенесено электронами в процессе обесцвечивания кристал-

* Температура в 510° была выбрана на основании предварительных опытов как оптимальная для таких измерений.

лов. Этот метод определения числа электронов был впервые применен Стасовым, в выше цитированной работе.

Первые же опыты показали, что плотность электронного тока с натрия внутрь каменной соли значительно меньше термоэлектронной

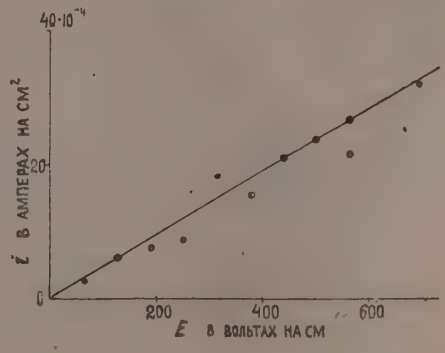


Фиг. 1. — Abb. 1.

эмиссии в пустоту. Например, при аддитивной окраске без приложенного напряжения электронный ток при 710° равен $0.18 \cdot 10^{-4}$ A/cm², а термоэлектронный ток с натрия в пустоту уже при 160° достигает $4 \cdot 10^{-8}$ A/см².

Для изучения зависимости электронного тока от приложенного напряжения производилась серия опытов с одним и тем же кристаллом.

Для того чтобы сравнивать между собой результаты опытов с разными кристаллами, ток относился к квадратному сантиметру поверхности соприкосновения соли с натрием. При этом допускалось, что плотность электронного тока J через боковую поверхность и через нижнее основание отверстия с натрием одинакова. Повидимому это допущение не вносит заметной ошибки, так как произведенные раньше отдельные опыты с отверстиями глубиной всего около 0.1 мм дают для плотности электронного тока такие же значения. Для серии опытов подобные отверстия не применялись из-за невозможности заложить в них достаточное количество натрия, который постепенно испаряется через щели около ввода в крышке кристалла.



Фиг. 2. — Abb. 2.

Как видно из фиг. 2, на которой приведены результаты серии опытов с кристаллом № 1, электронный ток растет пропорционально приложенному полю. Никакого намека на ток насыщения нет, даже при напряжении в 700 V/см.

Коэффициенты пропорциональности между электронным током и приложенным напряжением, найденные в трех сериях опытов, даны в следующей таблице:

Серии наблюдений с кристаллами	№ 1	№ 2	№ 3
Коэффициенты пропорциональности	4.76	4.76	4.8

Таким образом плотность электронного тока с натрия в каменную соль при 710° может быть выражена следующей формулой:

$$J = 4.8 \cdot 10^{-6}\, E \text{ A/см}^2,$$

где E обозначает приложенное напряжение в вольтах на сантиметр.

Если кристалл окрасить в первый раз, обесцветить и затем совершенно в таких же условиях окрасить повторно, то при первом окрашивании число электронов, вышедших в соль, оказывается меньше, чем при втором окрашивании и при последующих. Это объясняется, повидимому, тем обстоятельством, что при первом окрашивании, электроны, выходящие в соль, располагаются как в полосе электронных уровней F, так и в полосе U. При обесцвечивании возвращаются в натрий только F-электроны, так как U-электроны в электрическом поле неподвижны(2).

Можно думать, что плотность электронного тока при повторении окрасок остается неизменной, но теперь электроны располагаются только на верхних уровнях F, так как нижние U-уровни уже заняты. Поэтому при вторичном обесцвечивании все вышедшие из натрия электроны опять возвращаются обратно, и измеряемая плотность тока оказывается больше.

В вышеприведенных сериях наблюдений мы всегда имеем дело с повторными окрашиваниями. Поэтому можно считать, что измеряемый нами ток представляет собой полный электронный ток с поверхности натрия.

Зависимость плотности электронного тока от температуры, равно как и интересный вопрос о распределении электронов по различным энергетическим уровням, служат предметом нашей дальнейшей работы.

В заключение приношу глубокую благодарность профессору С. А. Арцыбышеву за предложение темы и руководство работой.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
22 X 1934

PHYSIK

ÜBERGANG VON ELEKTRONEN AUS NATRIUM IN STEINSALZ

Von V. JUŽAKOV

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 22. X. 1934*)

Eines der brauchbaren Verfärbungsverfahren für Steinsalzkristalle besteht darin, dass im Kristall ein Grübchen ausgebohrt wird, in welches man ein Stück metallisches Natrium einlegt. Darauf wird die Öffnung mit einem eigens angeschliffenen Salzplättchen verschlossen und der Kristall bis zu einer hohen Temperatur in den Grenzen von 550 bis 780° erhitzt.

Vom Natrium aus verbreitet sich innerhalb des Steinsalzes eine intensive violette Färbung, welche bei nachfolgender rascher Abkühlung bis zur Zimmertemperatur in die typische gelbe Färbung des atomar verteilten Natriums sich vervandelt. Wenn der Kristall in einen elektrischen Stromekreis auf solche Weise eingefügt wird, dass das Grübchen mit dem Natrium als Kathode zu dienen kommt, so verbreitet sich die Färbung erheblich schneller. Nach den heute geltenden Auschaungen wird der Verfärbungprozess durch Übergang von Elektronen aus dem Natrium in das Steinsalz erklärt. (1)

In der vorliegenden Mitteilung sollen vorläufige Ergebnisse einer eingehenden quantitativen Untersuchung dieser Erscheinung dargelegt werden.

Es wurden gewöhnlich NaCl-Kristalle in der Form von rechteckigen Parallelepipeden von ca. $1 \times 1 \times 1.5$ cm^3 benutzt. In eine von den 1×1 cm^2 Seitenflächen wurde ein Grübchen von 5—6 mm Durchmesser und von 1—2 mm Tiefe gebohrt, in welches das Natrium eingelegt wurde. Darauf wurde die Öffnung mit einem aus einer Steinsalzplatte herausgeschliffenen und von einem Stück Draht durchsetzten Deckel zugeschlossen.

Alsdann wurde der Kristall in einen speziellen Schraubstock eingeklemmt, welchem der elektrische Strom zugeführt wurde. Von der Batterie wurde ein Pol anmittelbar mit dem Schraubstock verbunden, der andere mit dem metallischen Drahtende im Steinsalzdeckel, welches vom Stock durch Glimmer und Quarz isoliert war.

Das Gestell mit dem eingeklemmten Kristalle wurde in einen elektrischen Ofen mit Glimmerfensterchen eingesetzt und bis 710° erhitzt. Bis die Temperatur des Ofens sich einstellte, wurde durch den Kristall ein schwacher Strom gelassen, vom Natrium in der Öffnung auf das Steinsalz zu gerichtet, um das Entweichen der Elektronen aus dem Natrium aufzuhalten.

Sobald nun die Temperatur einen ständigen Wert erreicht hatte, wurde die Richtung des Stromes gewechselt und beim Kristall eine bestimmte Potentialdifferenz in den Grenzen von 80 bis 960 V angebracht, womit der Verfärbungprozess einsetzte. Die Färbung wurde bis zu einem Zeichen fortgesetzt, welches in einer Entfernung von ca. $^2/_3$ der Länge des Kristalls, von der Kathode an gerechnet, sich befand.

Darauf wurde die Temperatur des Ofens bis 510° herabgesetzt und der Strom von neuem durchgelassen, jedoch diesmal in der entgegengesetzten Richtung, wobei der Kristall sich entfärbte*. Die Intensität J des entfärbenden Stromes nimmt mit dem Zurückwandern der Elektronen in das Natrium rasch ab.

Mit Abschluss des Entfärbensprozesses nimmt der Strom einen konstanten Wert J_0 an. Auf Abb. 1 (S. 429) sind die Ergebnisse eines von diesen Versuchen verzeichnet. Die schraffierte Fläche gibt die Elektrizitätsmenge an, welche von den Elektronen im Laufe der Entfärbung übertragen wurde. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Elektronenzahl wurde erstmalig von Stassiw in der obenzitierten Arbeit in Anwendung gebracht.

Die ersten Versuche erwiesen sogleich, dass die Dichte des vom Natrium in das Steinsalz gerichteten Elektronenstroms erheblich geringer ist, als für die Thermo-Elektronen-Emission ins Vakuum. So beträgt, z. B.

* Die Temperatur von 510 war auf Grund vorausgehender Versuche, als für diese Messungen optimal, ausgewählt worden.

bei additiver Verfärbuug ohne Aufwand an Potential der Elektronenstrom für 710° $0.18 \cdot 10^{-4}$ A/cm², während der thermo-Elektronenstrom vom Natrium ins Vakuum bereits bei 160° $4 \cdot 10^{-3}$ A/cm² erreicht.

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Elektronenstroms vom aufgewandten Potential wurde eine Reihe von Versuchen an ein und demselben Kristalle angestellt.

Um an verschiedenen Kristallen erzielte Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurde der Strom auf ein Quadratzentimeter Berührungsfläche Salz-Natrium bezogen. Dabei wurde angenommen, dass die Dichte des Elektronenstroms J durch eine Seitenfläche und durch die Grundfläche des mit Natrium ausgefüllten Grübchens die gleiche ist. Diese Annahme führt offenbar zu keinem merklichen Fehler, da aus vorher angestellten einzelnen Versuchen mit derartigen Grübchen von blos 0.1 mm Tiefe für die Dichte des Elektronenstromes ebensolche Werte ergaben. Für Versuchsserien lassen sich dabei flache Öffnungen nicht verwenden wegen der Unmöglichkeit darin ein genügendes Quantum Natrium zu verwahren, da letzteres durch die Spalten um den Deckel herum allmählich verdampfte.

Wie aus Abb. 2 (S. 429) ersichtlich, wo die Resultate einer Versuchsserie mit Kristall № I wiedergegeben sind, wächst der Elektronenstrom in direktem Verhältnis zur aufgewandten Feldstärke.

Von Sättigungsstrom war, sogar bei 700 V pro cm, keine Spur nachzuweisen. Die Proportionalitätskoeffizienten von Elektronenstrom zu den aufgewandten Potentialen, die aus drei Versuchsserien ermittelt wurden, sing in nachstehender Tabelle angegeben:

Versuchsserie an Kristall Nummer	1	2	3
Proportionalitätskoeffizient	4.76	4.76	4.8

So kann denn die Dichte des Elektronenstroms vom Na in das Steinsalz bei 710° durch nachstehende Formel ausgedrückt werden:

$$J = 4.8 \cdot 10^{-6} \, E \text{ A/cm}^2,$$

wo E das aufgewandte Potential in Volt pro cm bezeichnet.

Wenn der Kristall zum erstenmal verfärbt, dann entfärbt und darauf abermals unter genau denselben Bedingungen wiederum verfärbt wird, so ergibt sich, dass bei erstmaliger Verfärbung die Zahl der ins Salz eingewanderten Elektronen geringer ist, als bei der zweiten u. d. nachfolgenden Verfärbungen. Dieses erklärt sich offenbar aus dem Umstande, dass bei der ersten Färbung die in das Salz austretenden Elektronen sich sowohl innerhalb der Elektronenniveausbande F als auch in der Bande U niederlassen. Bei der Entfernung kehren aber nur die F-Elektronen in das Natrium zurück, da die U-Elektronen im elektrischen Felde unbeweglich sind (²).

Es lässt sich denken, dass die Dichte des Elektronenstroms bei wiederholten Färbungen unverändert bleibt, dass aber nunmehr die Elektronen blos auf den höheren F-Niveaus zu lagern kommen, da die tiefer liegenden U-Niveaus bereits besetzt sind.

Daher dürfen bei wiederholter Entfärbung alle eben vordem aus dem Natrium ausgewanderten Elektronen wieder zurückkehren und die gemessene Stromdichte erweist sich grösser.

In den oben angeführten Beobachtungsserien haben wir jedesmal mit wiederholten Verfärbungen zutun, deshalb ist es angebracht anzunehmen, dass der von uns gemessene Strom den vollen Elektronenstrom von der Oberfläche des Natriums darstelt.

Die Abhängigkeit der Dichte des Elektronentsroms von der Temperatur, sowie das interessante Problem der Verteilung der Elektronen unter den verschiedenen Energieniveaus bilden den Gegenstand unserer weiteren Arbeit.

Zum Schluss bringe ich Prof. S. Arcybyšev meinen tiefen Dank dar für den Vorschlag des Themas und für seinen leitenden Beistand in der Arbeit.

Stekloffsches physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Leningrad.

Eingegangen d. 22. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] O. Stassiw. Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, 1932. [2] R. Hilsch u. R. W. Pohl. Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, № 52, 1933.

ХИМИЯ

В. Г. ХЛОПИН, член-корреспондент Академии Наук СССР, и **А. Г. САМАРЦЕВА**

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ ПОЛОНИЯ

I. О СОЕДИНЕНИЯХ ДВУХВАЛЕНТНОГО ПОЛОНИЯ

Несмотря на то, что со времени открытия полония прошло уже свыше 35 лет, химия этого элемента изучена и в настоящее время еще весьма не полно. Небольшая продолжительность жизни полония — $T = 136.5$ дня — исключает возможность получения этого элемента в весомых количествах и изучения его химических свойств обычными химическими методами. Все заключения о физико-химических свойствах полония приходится делать на основании изучения его поведения при реакциях соосаждения и сокристаллизации с различными соединениями его ближайших соседей по периодической системе — теллура и висмута, т. е. в значительной степени пользоваться для этого методом аналогии. Эта особенность обусловливает собою специфические трудности, с которыми связано экспериментальное изучение химии полония.

По интересующему нас вопросу о существовании соединений полония, которые отвечали бы валентности его ниже трех, мы находим в литературе ряд попыток получения таковых, не приведших, однако, до сих пор к положительным результатам.

Так, еще в 1913 г. Гевеси (1), изучая скорость диффузии иона полония в солянокислой среде, пришел к заключению о существовании двухвалентного иона Po^{++}.

Однако позднейшими работами было показано, что полоний в азотно- и солянокислой среде легко дает комплексные ионы (2), и это побудило Ф. Жолио (3) высказать предположение, разделяемое в настоящее время большинством исследователей, что полоний в кислой среде дает комплексный ион PoO^{++}, в котором сам полоний четырехвалентен.

В 1918 г. Ф. Панету (4), применив метод радиоактивных индикаторов, удалось получить сначала водородистый висмут (BiH_3), а затем газообразный водородистый полоний. С этой целью Po выделялся из слабо солянокислого раствора электролизом на магниевую пластинку, служившую катодом, и, действуя на нее HCl, получался газообразный полонистый водород, но с чрезвычайно малым выходом. По свойствам

своим полонистый водород весьма близок к BiH_3. Состав его не мог быть установлен, однако, по аналогии с другими гидридами металлов VI(b) группы периодической системы Панет приписал ему формулу PoH_2.

Наконец в самое последнее время М. Гийо (5) сделал попытку получить соединения двухвалентного полония, пользуясь для этого методом сокристаллизации комплексных соединений полония и трехвалентного иридия (хлороиридит аммония) в присутствии и отсутствии восстановителей. В качестве восстановителя была выбрана щавелевая кислота, по отношению к которой хлороиридит аммония весьма стоек. Опыт показал, что как в отсутствии, так и в присутствии щавелевой кислоты происходит ясно выраженная сокристаллизация полония, откуда следует, что полоний не дает в этих условиях валентности ниже трех. Основным недостатком этой чрезвычайно интересной и важной работы Гийо является то обстоятельство, что, пользуясь для доказательства существования различных соединений полония законом изоморфизма, он нигде не дает достаточно убедительного доказательства изоморфного вхождения полония в решетку тех соединений, с которыми происходит его соосаждение.

Поэтому мы, воспользовавшись для отыскания соединений двухвалентного полония тоже методом сокристаллизации его с известными уже соединениями двухвалентного теллура, прежде всего позаботились дать строгое доказательство изоморфного вхождения полония в решетку соответствующего соединения теллура. За доказательство изоморфного вхождения мы принимали применимость закона Бертело-Нернста к явлению распределения полония между кристаллами и раствором теллуристого соединения, при кристаллизации его из пересыщенного раствора, так как ранее одним из нас (6) было показано, что закон этот приложим лишь к случаю совместной кристаллизации изоморфных соединений.

Из соединений двухвалентного теллура мы остановились на $TeNa_2$ aq., который, как показал один из нас (7), очень просто получается и удобен, так как Po в условиях его приготовления (2.5N NaOH) в исходном растворе находится в ионном состоянии.

При действии на металлический теллур щелочного раствора $Na_2S_2O_4$, лучше всего при следующих соотношениях реагентов: 0.1 г Te + 0.4 г $Na_2S_2O_4$ + 40 см^3 NaOH (10%), образуется Na_2Te по следующему уравнению:

1) $2Te + 4NaOH + O = Na_2Te + Na_2TeO_3 + 2H_2O$;
2) $Na_2Te + Te = Na_2Te_2$;
3) $Na_2Te_2 + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = 2Na_2SO_3 + 2Na_2Te + 2H_2O$;
4) $Na_2TeO_3 + 3Na_2S_2O_4 + 6NaOH = Na_2Te + 6Na_2SO_3 + 3H_2O$.

Реакция ведется в небольшом баллоне, в который насыпают навески теллура и гидросульфита; затем вливают отмеренное количество Po и быстро закрывают сосуд каучуковой пробкой с двумя стеклянными изогнутыми под прямым углом трубками, одна из которых присоединена к Кипповскому прибору с водородом, а другая, нижний конец которой оттянут в изогнутый кверху тонкий капилляр, присоединена к водоструйному насосу и служит для отсасывания маточного раствора. Проэвакуировав всю систему дважды и заполнив ее водородом, устанавливают постоянный ток H_2, и баллон с раствором нагревают на водяной бане, встряхивая время от времени от руки, до обесцвечивания раствора. По окончании реакции баллон погружают в сосуд со льдом, струей водорода дают сильное перемешивание, выкристаллизовывают Na_2Te и Na_2Po при 0°Ц в продолжении 2 час. 30 мин. и, дав кристаллам осесть на дно, отсасывают маточный раствор через капилляр. По окончании прибор разъединяют, и Te и Po определяются как в кристаллах, так и в растворе, первый — весовым путем,

а второй — после отделения его от теллура и выделения электрохимическим путем по α-лучам в обычном α-электроскопе, путем сравнения его с эталоном полония.

Для разделения Te и Po мы воспользовались гидразин-гидратным методом, уже применявшимся для этих целей Гийо, разработав его в части выделения последних следов теллура, благодаря чему определения полония могли быть проведены с большой точностью.

Ход анализа следующий: раствор разводят водой примерно до 100 см³ и нагревают на водяной бане до полного выделения Te в виде металла; осадок отфильтровывают, промывают дестиллированной водой, сушат при $t^0 = 105^0$ Ц и взвешивают. Взвешенный осадок в тигле растворяют в крепкой HNO_3, переливают в фарфоровую чашку и повторно выпаривают до-суха на водяной бане с HCl. Прибавив затем 20 см³ крепкой HCl, споласкивают раствор в колбу, добавляют дестиллированной воды до перехода зеленой окраски в бесцветную. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и, прилив гидразин-гидрат до коричневой окраски, нагревают на водяной бане до тех пор, пока теллур не собирается в крупные комья, а раствор над ними не сделается совершенно прозрачным. Раствор фильтруют и из фильтрата, содержащего 0.1 норм. свободной HCl, выделяют Po на серебряные диски, которые заставляют вращаться в растворе в течение 24 часов. Для того, чтобы убедиться насколько постоянным держится коэффициент распределения полония, мы во всех опытах объем и состав жидкой фазы держали более или менее постоянным и объем твердой фазы меняли в 10 раз. Результаты распределения сведены в следующей таблице:

Количество Na_2Te в мг Quantité de $TeNa_2$ en mg	% Te в кристаллах % de Te dans les cristaux	% Te в растворе % de Te en solution	% Po в кристаллах % de Po dans les cristaux	% Po в растворе % de Po en solution	Всего найдено Po Po total trouvé en %	Всего найдено Te Te total trouvé en %	Po крист. / Po раств. Po solut.	Te крист. / Te раств. Te solut.	Partition factor D
0.052	76.3	23.5	21.3	78.7	108.7	99.6	0.27	3.2	0.083
0.1078	79.2	21.9	26.6	73.4	96.7	86.0	0.36	3.6	0.100
0.1137	83.5	13.9	20 0	80.0	101.1	97.4	0.25	6.0	0 042
0.2484	91.2	7.7	49.6	50.4	96.5	100.7	0.98	12.8	0.083
0.6476	95.1	6.6	49.9	50.1	89.0	101.7	0.99	14.4	0.068
									0.075 ±0.011

Из таблицы видно, что в пределах погрешности опыта константа распределения держится постоянной. Некоторые колебания в ее значении объясняются тем, что система эта сильно обедняющаяся и к тому же работа с ней сопряжена с исключительными трудностями.

Для окончательного доказательства того, что Po в этом случае действительно дает соединение состава $PoNa_2$ aq., мы попытались заместить оба атома натрия в кристаллах $Te(Po)Na_2$ на бензильные остатки. Бензилирование нами производилось по способу Порай-Кошица действием лейкотропа хлористого диметил-фенил-бензил-аммония в водном растворе. Реакция протекает по уравнению:

$$(Po)TeNa_2 + 2C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2N(CH_3)_2Cl = 2NaCl + Te(Po)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 + + C_6H_5N(CH_3)_2.$$

Было проведено два параллельных опыта. В одном из них Po прибавлялся в самом начале перед синтезом Na_2Te, и в этом случае после бензилирования Po перешел в эфирную вытяжку в форме $Po(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ и выделился затем при кристаллизации из нее $Te(CH_2C_6H_5)_2$ вместе с последним, несмотря на то, что эфирный раствор перед кристаллизацией был профильтрован через плотный фильтр. Напротив, во втором опыте, когда Po прибавлялся после бензилирования $Te(Po)Na_2$, но до отгонки продуктов реакции с водяным паром, после фильтрования эфирной вытяжки оказалось, что весь Po задержался фильтром, а кристаллы $Te(C_6H_5CH_2)_2$ не активны. Отсюда следует, что в первом случае, когда Po в эфирном растворе проходит через плотный фильтр, он находится в нем

в форме молекул $Po\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$, что с несомненностью устанавливает существование соединений двухвалентного полония.

В самое последнее время нам удалось получить также и легко летучее соединение полония состава $Po(CH_3)_2$.

Подробная работа появится в Трудах Гос. радиевого института.

Химическая лаборатория Государственного радиевого института
Ленинград.

Поступило
27 X 1934.

CHIMIE

RECHERCHES SUR LA CHIMIE DU POLONIUM

I. SUR QUELQUES COMPOSÉS DU POLONIUM BIVALENT

Par V. CHLOPIN, membre correspondant de l'Académie, et A. SAMARCEVA

Dans l'état actuel de nos connaissances la chimie du polonium n'est pas encore suffisamment connue, la durée de vie de cet élément étant trop courte ($T = 136.5$ jours) pour qu'on ait pu le préparer en quantités pondérables et étudier ses propriétés chimiques et physico-chimiques par les méthodes ordinaires. L'investigation des propriétés chimiques et physico-chimiques du polonium est forcément en grande partie une étude d'analogie, de comparaison avec les éléments homologues ou voisins. c. à. d. avec le tellure et le bismuth. On comprendra alors les difficultés que l'on doit rencontrer lors de ces recherches.

Dans la littérature sur la question qui nous intéresse nous trouvons des tentatives de constater la valence du polonium égale à 2.

Pour la première fois la valence 2 pour Po en solution nitrique a été admise par Hevesy (1) d'après la vitesse de diffusion du chlorure de Po. Or, les expériences ultérieures (2) ont démontré que Po en milieu nitrique et chlorhydrique forme facilement de différents ions complexes, et c'est surtout pour cette raison que F. Joliot (3) a préféré admettre que le cation du polonium en milieu nitrique est un ion oxygéné PoO^{++} produit de l'hydrolyse du nitrate où le Po élément est tétravalent.

F. Paneth en 1918 faisant usage de la méthode des indicateurs radioactifs a obtenu d'abord l'hydrure de bismuth (BiH_3) et puis, par la même méthode, l'hydrure de polonium. A cette fin, le polonium en milieu chlorhydrique peu acide était déposé par électrolyse sur une plaque de Mg. En faisant agir l'acide chlorhydrique sur cette plaque, on obtient l'hydrure de polonium volatile en quantité minime. Les propriétés de cet hydrure volatile sont d'après Paneth analogues à celles de l'hydrure de bismuth. Par analogie

avec d'autres hydrures des éléments du groupe VI (b) de la table de Mendeléeff — OH_2, SH_2, SeH_2 et TeH_2 — la formule de cet hydrure volatil de polonium doit être PoH_2, donc pour Paneth l'élément Po est bivalent.

Enfin, M. Guillot (5) a essayé d'obtenir les composés du polonium bivalent par la méthode de syncristallisation des complexes. Dans ce but il a entrepris deux expériences avec une solution de chloro-iridate d'ammonium de la formule $[IrCl_6](NH_4)_3 \cdot H_2O$, qui contient de l'iridium en valence 3 et qui est très stable par rapport aux différents réducteurs. Il a pu vérifier en effet que la syncristallisation du polonium avec le chloro-iridate d'ammonium a lieu en présence et en absence de l'acide oxalique comme réducteur. De ces expériences l'auteur tire la conclusion que Po ne peut prendre une valence inférieure à 3.

Dans nos recherches sur les composés bivalents du polonium nous nous sommes servis aussi de la méthode de syncristallisation isomorphe des composés de polonium en question avec des composés bien connus du tellure bivalent. En même temps nous examinons cette syncristallisation dans des conditions qui nous ont permis de prouver que le polonium entre en isomorphe dans le réseau du composé tellurique. Comme preuve d'une syncristallisation isomorphe nous avons admis [d'après les travaux de l'un d'entre nous (6)] l'application de la loi de Berthelot-Nernst à la répartition du polonium entre la solution et la phase cristalline formée. A cette fin nous étudions la cristallisation en solution sursaturée en remuant la solution par un courant énergique d'hydrogène et en observant si le polonium se distribue entre une phase cristalline et une phase liquide selon la loi de Berthelot-Nernst.

Parmi les différents composés de tellure bivalent nous avons choisi pour nos études Na_2Te. Ce composé est bien étudié, il est assez stable et peut être préparé en cristaux bien formés (7) en milieu fortement alcalin (2.5 *N* NaOH) où le polonium se trouve à l'état ionique.

Si l'on fait agir sur le tellure métallique une solution alcaline d'hydrosulfite de soude en chauffant le mélange au bain-marie, la réaction suivante a lieu: 1) $2Te + O + 4NaOH = Na_2Te + Na_2TeO_3 + 2H_2O$; 2) $Na_2Te + Te = Na_2Te_2$; 3) $Na_2Te_2 + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = 2Na_2SO_3 + 2Na_2Te + 2H_2O$. Pour la synthèse on prend les réagents dans les proportions suivantes: 0.1 g Te + 0.4 g $Na_2S_2O_4$ + 40 cm^3 d'une solution de 10% de NaOH.

Dans un petit ballon en verre on met des quantités pesées de tellure métallique et d'hydrosulfite de soude, on verse ensuite une solution de soude caustique à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'une solution de nitrate de polonium, et on ferme le ballon par un bouchon de caoutchouc muni de deux tubes en verre. L'un de ces tubes communique avec un appareil de Kipp pour l'hydrogène et l'autre avec une pompe. Ce dernier tube à son bout inférieur est muni d'un capillaire qui sert à la décantation de l'eau-mère. Quand l'appareil est prêt on fait le vide et on remplit tout le système par l'hydrogène. On chauffe ensuite le mélange au bain-marie jusqu'à la température d'environ 90° dans un courant d'hydrogène en remuant en même temps par la main jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Alors on cesse de chauffer et en agitant vigoureusement par un courant d'hydrogène on laisse cristalliser le telluride et le polonide de soude formés à la température 0° pendant deux heures et demie. Après on laisse reposer les cristaux, on décante l'eau-mère par le capillaire. On dose ensuite le tellure et le polonium dans les cristaux et dans l'eau-mère.

Le dosage quantitatif du tellure se fait en pesant le tellure métallique et le dosage du polonium en le déposant électrochimiquement sur une lame d'argent et en déterminant le pouvoir ionisant de cette lame dans un électroscope. La deposition électrochimique du polonium se passe normalement en absence du tellure, sinon l'argent se couvre

d'une couche noire de tellure qui absorbe beaucoup de rayons α du polonium. Pour séparer le tellure et le polonium nous nous sommes servis de la méthode à l'hydrazine employée par M. Guillot. Nous avons perfectionné cette méthode en ce qui concerne la séparation du polonium d'avec les traces de tellure de la façon suivante: on dilue les cristaux et l'eau-mère par l'eau jusqu'au volume de 100 cm^3, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le tellure se sépare à l'état métallique; on filtre, lave à l'eau et à l'alcool, on sèche à 105° et on pèse. Pour séparer le polonium du tellure on dissout le tellure métallique dans le creuset en l'attaquant par l'acide nitrique concentré, on transvase la solution dans une bassine de porcelaine et l'on évapore plusieurs fois à sec au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite 20 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et l'on transvase dans un flacon de verre, on ajoute goutte à goutte de l'eau jusqu'à ce que la teinte verte de la solution change en incolore. On laisse refroidir, on verse de l'hydrate d'hydrazine jusqu'à une coloration brune de la solution et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le tellure précipité ne s'assimile en boules et la solution ne devienne tout à fait transparente. Après la filtration on dépose le polonium de la solution filtrée sur une lame d'argent en la laissant tourner dans le liquide contenant 0.1 norm. HCl pendant 24 heures.

Dans le tableau suivant (p. 435) sont représentés les résultats de la distribution du polonium entre la solution et les cristaux de $TeNa_2 + aq$. Pendant toutes les expériences la composition et le volume de la phase liquide restaient presque constantes.

Du tableau ci-dessus on peut voir que le coefficient de la distribution du polonium entre les cristaux et la solution reste à peu près constant étant égal à 0.076 ± 11 ce qui prouve que le polonium entre en isomorphe dans le réseau de $TeNa_2$. Une certaine fluctuation dans la valeur du coefficient est inévitable si l'on prend en considération les extrêmes difficultés de l'étude expérimentale de la distribution du polonium dans les conditions décrites.

Pour démontrer définitivement que le polonium forme dans ce cas un composé de la formule $PoNa_2$ aq. nous allons essayer de remplacer les deux atomes de Na dans $PoNa_2$ par des radicaux organiques de benzyle. Dans ce but nous avons fait réagir les cristaux mixtes $Te(Po)Na_2$ avec le chlorure de diméthyl-phényl-benzyl-ammonium dans une solution aqueuse d'après la méthode de Poraj-Košyc. La réaction se passe d'après l'équation suivante:

$$Te(Po)NA_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2\ Cl \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 = 2NaCl +$$
$$+ Te(Po)\,[CH_2 \cdot C_6H_5]_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$$

Nous avons entrepris deux séries d'expériences parallèles. Dans une de ces séries nous avons préparé le composé du tellure $Te(Po)Na_2$ et en faisant réagir avec le diméthyl-phényl-benzyl-ammonium nous avons préparé le composé de tellure $Te(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ qui était extrait de la solution aqueuse par l'éthersulfurique filtré par un filtre et obtenu en beaux cristaux par l'évaporation de la solution éthérique. Dans ce cas $Te(CH_2 \cdot C_6B_5)_2$ contient le polonium dans la même proportion que les cristaux mixtes initiaux. Dans l'autre série d'expériences nous avons préparé au contraire les cristaux de $TeNa_2$ inactif et en partant de ce composé nous avons obtenu $Te(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Juste avant l'extraction de $Te(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ de la solution par l'éther, nous avons ajouté du Po et à partir de ce moment jusqu'à la fin toutes les manipulations ont été les mêmes. Dans ce dernier cas le composé organique tellurique était inactif et toute l'activité restait sur le filtre. De ces résultats on peut voir définitivement que c'est seulement sous forme de molécules $Po(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ que le polonium peut se trouver dans la solution éthérique ensemble avec les molecules $Te(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ c.-à.-d. que le polonium forme des composés dans lesquels il a la valence 2.

Tout récemment nous avons réussi à synthétiser aussi un composé volatil du polonium de la formule $Po(CH_3)_2$.

Laboratoire chimique de l'Institut d'État de Radium. Leningrad.

Manuscrit reçu le 27. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] G. V. Hevesy, Phys. ZS., **14**, 55 (1913); Phil. Mag., **27**, 599 (1914). [2] F. Paneth u. H. Benjamin, ZS. f. Elektroch., **31**, 572 (1925). [3] F. Joliot. Journ. Chim. Phys., **27**, 119 (1930). [4] F. Paneth. Ber. Ber., **51**, 1704, 1722 (1918); Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Wien, 1918. [5] M. Guillot. Journ. Chim. Phys., **28**, 92 (1931). [6] V. Chlopin. Ber. Ber., **64**, 2653 (1931). [7] L. Tschugaeff u. V. Chlopin. Ber. Ber., **47**, 1269 (1914).

ХИМИЯ

В. ЛУКАШЕВИЧ

ОБ АМАЛЬГАМЕ НАТРИЯ С ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА

(*Представлено академиком Н. Я. Демьяновым 26 X 1934*)

Согласно А. Байеру ([1]), амальгама натрия, содержащая железо, выделяет много водорода в щелочном растворе, но фталевую кислоту не восстанавливает; это наблюдение А. Байера касается, повидимому, исключительно твердой амальгамы.

По данным Вилльштеттера, Зейтца и Бума ([2]), приготовленная в железном тигле полупроцентная амальгама энергично действует на воду, выделяя водород, благодаря чему сильно понижается ее редуцирующая способность.

В последней работе, в которой много места отведено вопросу чистоты амальгамы, измерялись количества газообразного водорода, выделявшегося при действии на воду чистой полупроцентной амальгамы и амальгамы, полученной в железном тигле, причем найдено было, что разница в количествах водорода весьма велика.

В противоположность этому мною замечено, что жидкая амальгама, полученная из чистой ртути при участии железных предметов (тигель, щипцы и т. д.), разлагает воду лишь очень слабо, мало отличаясь в этом отношении от амальгамы из той же ртути, приготовленной с предосторожностями, предусмотренными Вилльштеттером, Зейтцем и Бумом ([3]).

В результате настоящего исследования оказалось прежде всего, что если даже умышленно вносить в ртуть вместе с натрием железо, путем предварительного погружения кусочков натрия в тонкий железный порошок — приготовленная полупроцентная амальгама содержит в различных случаях 0.0005—0.0002 г железа в 100 г ртути, что лишь немного превышает растворимость железа в ртути, определенную Е. Пальмер ([4]) (0.0007%).

И далее, полупроцентная амальгама натрия, содержащая сравнительно значительное количество железа (0.0733%), при отсутствии перемешивания, слабо разлагает воду, мало отличаясь в этом отношении от чистой амальгамы.

С другой стороны, хорошо известно, что железо, как в виде металла так и в соединениях, и в частности, как показано ниже, и виде окиси, введенное в соприкосновение с амальгамой натрия под водой, приводит к весьма энергичному выделению газообразного водорода ([5]), как предполагается, вследствие понижения перенапряжения.

Ясно, таким образом, что бурное разложение воды амальгамой натрия, приготовленной в присутствии железных предметов, может быть обусловлено не примесями железа, находящегося в амальгаме в растворенном состоянии, но примесями железа или его соединений, механически приставшими и не отделенными должным образом от поверхности ртути.

При изготовлении твердых амальгам в железных тиглях возможность освободить амальгаму от механически приставшего железа зависит от ее консистенции; жидкие же амальгамы отделяются от приставших частиц железа или его окислов уже при простом пропускании амальгамы через бумажный фильтр с мелкими отверстиями.

Интересно сопоставить сравнительно пассивное отношение к воде амальгамы натрия, со значительным содержанием железа, с фактом седиментации ([6]) так называемых „амальгам“ железа, особенно под водой ([7]).

Так, например, найдено было, что амальгама с содержанием 0.208% железа, покрытая, во-первых, чистой свежепрокипяченой водой и, во-вторых, водой, к которой прибавлена капля раствора едкого натра, распадается почти одинаково быстро; в первом случае на поверхности ртути появляется желтоватый осадочек окислов железа,* тогда как во втором — черный порошок металлического железа.

Если к такой амальгаме железа прибавить немного амальгамы натрия, наблюдается лишь слабое выделение водорода.

Ни в водной части, ни на поверхности ртути не удается обнаружить железо не только в течение всего времени выделения водорода, но, что интересно, также спустя несколько часов после того, как видимое выделение водорода прекратилось; последнее состояние отличается неустойчивостью, так как достаточно несильного встряхивания, чтобы на поверхности ртути стал появляться черный порошок железа.

Экспериментальная часть

Ртуть, применявшаяся для амальгамы, очищалась сначала энергичным и продолжительным встряхиванием с очень разбавленной азотной кислотой, а затем с водой, после чего дважды перегонялась в вакууме.

Из этой ртути приготовлялась, во-первых, чистая амальгама натрия в фарфоровом стакане в токе азота при полном устранении железа.

Во-вторых, та же ртуть служила для приготовления амальгамы в тигле из мягкого железа при помощи железного ножа и железных щипцов. Для того, чтобы еще более загрязнить амальгаму железом, натрий, перед внесением в ртуть, погружался в порошок чистого железа (ferrum reductum pro analysi, фирмы Kahlbaum); для той же цели в некоторых опытах ртуть искусственно подогревалась, так что температура во время приготовления амальгамы поддерживалась в пределах 140—170° С.

Неизменно, по охлаждении, амальгама пропускалась через бумажный фильтр, проколотый тонкой стеклянной иглой, в банку, наполненную азотом.

Полученные амальгамы сравнивались по скоростям, с которыми они разлагались водой; для этого 135 г амальгамы в конической колбочке, емкостью около 30 $см^3$, покрывались водой, взятой в количестве 19 $см^3$ при температуре 18—20° С, и объем выделявшегося водорода отсчитывался при атмосферном давлении.

* Повидимому, наряду с закисью здесь образуется и окись железа под влиянием следов кислорода воздуха в воде.

Результаты сведены в следующую таблицу:

I		II		III		IV		V		VI		VII	
Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода	Время действия	см³ водорода
2 ч.	0.8	3 ч.	0.9	5 ч.	1.0	2 ч.	1.6	15 м.	1.6	10 м.	8.3	3 м.	20.0
4	2.0	18	2.0	22	4.2	4	3.2	45 „	3.5	20 „	13.2	7 „	31.0
6	3.4	24	4.0	31	5.8	6	4.4	4 ч.	8.6	30 „	15.4	15 „	45.0
10	6.4	31	5.3			10	6 9	8 м.	10.0	1 ч.	18.0	70 „	102.0
24	17.2					28	17.0	43 „	23.5	18 м.	36.0	110 „	164.0
												5 ч.	214.0

Первые три столбца (I—III) относятся к чистой амальгаме, приготовленной из дважды перегнанной ртути, с содержанием 0.503% натрия. Столбец I касается разложения амальгамы чистой (подвергнутой перегонке в стекле и затем основательно прокипяченой) водой, а II и III — едким натром, полученным при весьма длительном стоянии под водой чистой амальгамы; концентрация его была соответственно 1.14 и 2.3%.

Столбцы IV и V относятся к полупроцентным амальгамам натрия, с содержанием железа соответственно 0.00037 и 0.0733%. Первая получена была в железном тигле при искусственном введении железа (см. выше) вторая амальгама при разложении водой находилась в состоянии полного покоя, так как в случае сотрясений оно выделялось бы, вследствие большого содержания железа, на поверхности ртути.

Столбец VI иллюстрирует действие на чистую амальгаму воды, подщелоченной 2—3 каплями 2-процентного раствора чистого (см. выше) едкого натра, причем к воде прибавлено было 0.00012 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Наконец, столбец VII относится к действию на чистую амальгаму воды в присутствии 0.002 г. тонкого порошка безводной окиси железа.

Для количественного определения железа в амальгаме натрия я воспользовался методом, описанным Е. Пальмер, определявшей растворимость железа в ртути.

Амальгама, количество которой в случае очень малого содержания железа доходило до 400 г, разлагалась сперва 0.5-норм. серной кислотой, и ртуть, по отделении от водной части, промывалась водой. В ртутной части железо определялось после весьма продолжительного и энергичного встряхивания с насыщенным раствором закисной сернокислой ртути и надлежащей проверки на полноту извлечения.

После осаждения избытка сернокислой ртути соляной кислотой железо определялось колориметрически, по Лунге ([8]).

В кислотном растворе, получавшемся при разложении амальгамы, железо определялось отдельно, причем количество его было совершенно ничтожно. Амальгама железа приготовлялась по Клауэру ([9]); после тщательного промывания водой она дважды профильтровывалась через бумажный фильтр с мелкими отверстиями, проколотыми иглой.

Для приготовления амальгамы натрия с большим содержанием железа полученная амальгама железа смешивалась с 0.7-процентной амальгамой натрия.

В качестве примера приводится скорость разложения покрытой водой амальгамы железа в количестве 135 г, с содержанием железа 0.208%, при температуре 18—19° С:

Через	2	часа	выделилось	0.00011	г. железа
„	48	„	„	0.00018	„ „
„	160	„	„	0.00031	„ „

При стоянии в течение 52 суток в темном месте в летнюю пору та же амальгама выделила 0.001282 г железа.

Вода во всех этих опытах применялась свежепрокипяченая до возможно полного удаления растворенного воздуха; позднейшими опытами было установлено, что насыщенная воздухом или кислородом, а также щелочная вода не оказывает значительного влияния на скорость распадения такой амальгамы.

Взаимодействие воды с амальгамой железа, содержащей небольшое количество натрия, видно из следующего примера.

К 130 г той же амальгамы железа, с совершенно чистой поверхностью и находящейся под водой, добавлено 8.9 г чистой полупроцентной амальгамы натрия, и ртутный слой при помощи длительной воронки, в которой оставляется последняя капля загрязненной ртути, тотчас же перелит в колбочку для измерений с чистой водой.

После 8 час. спокойного стояния выделилось около 5 $см^3$ водорода, и примерно через 40 час. выделение водорода закончилось (21.3 $см^3$); появление железа на поверхности ртути было замечено спустя еще 7—8 час.

Институт органических полупродуктов
и красителей им. К. Ворошилова.
Москва.

Поступило
26 X 1934.

CHEMIE

ÜBER NATRIUMAMALGAM MIT EISENVERUNREINIGUNGEN

Von V. LUKAŠEVIČ

(*Vorgelegt von N. Demjanov, Mitglied der Akademie, d. 26. X. 1934*)

Gemäss den Angaben von Willstätter, Seitz und Bumm reagiert das in Gegenwart von Eisen (Tiegel, Zangen u. s. w.) bereitete flüssige Natriumamalgam mit Wasser sehr energisch, indem es Wasserstoff befreit; seine reduzierende Wirkung wird dadurch beeinträchtigt.

Ein Resultat der vorliegenden Arbeit zeigt, dass bei dem Versuch, Eisen absichtlich ins Natriumamalgam einzuführen, z. B. durch Eintauchen kleiner Natriumstücke in Eisenpulver und Darstellung eines $^1/_2$% Natriumamalgams daraus, dieses nur Spuren von Eisen enthält.

Die Einwirkung von Amalgam auf Wasser wurde analog der von Willstätter, Seitz und Bumm angeführten Methode vorgenommen, wobei es sich herausstellte, dass das $^1/_2$%-ge verhältnissmässig viel Eisen enthaltende Amalgam das Wasser schwach zerlegte.

Dadurch konnte gezeigt werden, dass die energische Einwirkung des in Gegenwart von eisernen Gegenständen bereiteten Natriumamalgams auf

Wasser in keinem Fall durch die Beimischung des im Amalgam gelösten Eisens bedingt wurde, sondern nur durch Beimengung von Eisen oder dessen Verbindungen, die mechanisch anhaften und nicht von der Oberflache des Quecksilbers entfernt wurden (z. B. durch einfache Filtration).

Parallel wurde auch die Niederschlagung von Eisen-„Amalgam" mit niedrigen Gehalt von Eisen (0.208) geprüft, letzteres wurde unter Wasser stehen gelassen, wobei es sich herausstellte, dass solche Amalgame sichtlich zerfallen.

Wenn man aber zu dem genannten Amalgam etwas Natriumamalgam zufügt — wird eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung beobachtet; weder in wässerigen Teil, noch auf des Oberfläche des Quecksilbers wurde Eisen entdeckt, wie in der Periode der Entwicklung von Wasserstoff, so auch mehrere Stunden später, nachdem die Entwicklung beendet war.

Eingegangen
d. 26. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Bayer. Ann., 269, 145 (1892), S. 174. [2] R. Willstätter, F. Seitz u. E. Bumm. Ber., 871 (1928). [3] Ibid, 876.—L. Vanino. Handb. präparativ. Chem. I, 303 (1921). [4] E. Palmaer. ZS. f. Elektrochem., 38, 70 (1932). [5] E. Raman. Ber., 14, 1433 (1881).— E. Müller. ZS f. Elextrochem., 26, 104 (192).—F. Foerster. Elektrochem. wäss. Lösungg. IV. Aufl., 764, 766 sqq. (1923). [6] Литературу см. E. Palmaer. ZS. f. Elektrochem., 38, 70 (1932). [7] A. Zamboni. Jahresber., 1896, 557. [8] Lunge. ZS. angew. Chem., 9, 3 (1896). [9] Gmelin-Kraut. Handb. anorgan. Chem., Bd. V, Abt. 2, 1230 (1914).

ХИМИЯ

К. М. ГОРБУНОВА и А. Т. ВАГРАМЯН

О КАТОДНОЙ ПАССИВНОСТИ

(*Представлено академиком В. А. Кистяковским 7 XI 1934*)

При исследовании условий возникновения и роста кристаллов при электролизе обнаружилось своеобразное пассивное состояние катода, возникающее как результат взаимодействия поверхности с окружающей средой. В связи с новейшими работами о катодном перенапряжении при выделении металлов (1) это обстоятельство нужно учитывать при трактовке экспериментальных и теоретических выводов о процессе электрокристаллизации.

Понятия об активных местах поверхности, рассмотренные Странским (2) для случая электрокристаллизации, развились на основе кристаллографических представлений, учитывающих особенности наиболее „активных" элементов кристаллической решотки (как места нарушений, углы, ребра и т. д.), где разряд ионов и кристаллообразование казались наиболее вероятными.

Данные, полученные нами, указывают на дополнительные условия для процесса выделения металлов на реальной поверхности, которая до-

введения в электролит находилась в соприкосновении с воздухом и после погружения взаимодействует не только с ионами выделяемого металла, но также со всеми видами молекул и ионов раствора. В результате взаимодействия поверхности катода с посторонними молекулами она претерпевает изменения, существенно отражающиеся на процессе электрокристаллизации.

Применявшаяся методика заключалась в следующем. На столике микроскопа ($\times$ 100) располагался сосуд для электролиза. Электроды с помощью стекла и пицеина жестко скреплялись друг с другом, причем анод (круг из серебряной жести) располагался концентрически относительно катода. Поверхность катода (сечение серебряной проволоки $d = 1$ мм, заделанной в капилляр), в условиях опыта расположенная горизонтально, предварительно шлифовалась и в ряде случаев полировалась. Электролитом являлся 3 n раствор $AgNO_3$. Поляризующий ток и напряжение на ячейке измерялись с помощью зеркальных гальванометров. Возникновение кристалла на катоде сопровождалось появлением тока в цепи ячейки. Почти одновременно на поверхности катода обнаруживался один или несколько кристаллов серебра.

Уже предварительные опыты заставили нас отличать поверхность катода, погружаемого в электролит непосредственно после шлифовки (или полировки) и промывания, от поверхности, высушенной на воздухе. Дальнейшие многочисленные опыты подтвердили значение момента соприкосновения поверхности с воздухом.

В табл. 1 сведены результаты 104 опытов, в которых тотчас же после погружения катода в электролит напряжение на ячейке плавно (но достаточно быстро) поднималось от 0 до необходимой для образования зародыша величины. В табл. 1 приведены процентные количества случаев возникновения кристаллов, относящиеся к данному интервалу напряжений. Как видно из таблицы, образование зародышей на поверхности, не соприкасавшейся с воздухом, происходит при низких напряжениях. Многочисленность зародышей указывает на наличие большого количества активных мест, что вполне согласуется с нашими представлениями о структуре шлифованной или полированной поверхности.*

Таблица

Характеристика состояния катода	Напряжение возникновения кристаллов в вольтах $\times 0.964 \cdot 10^{-3}$		
	0—10	10—20	20—30
a) Поверхность катода до погружения в электролит, после механической обработки в мокром виде, в соприкосновение с воздухом не приходила	75 (большое количество кристаллов)	16 (2—8 кристалла)	9 (3—4 кристалла)
b) Тем же способом обработанная поверхность—до погружения соприкасалась с воздухом	27 (1—2 кристалла)	62 (1 кристалл)	11 (4—5 кристаллов)

* Измерение каталитической активности травленой и шлифованной поверхностей, произведенное Эккелем (4), указывает на высокую их активность.

Иначе обстояло дело с поверхностью катода, высушенного перед погружением в электролит на воздухе. Напряжение, необходимое для выделения зародыша, значительно возрастало; вместе с тем количество возникающих кристаллов резко падало. Часто на поверхности возникал только один кристалл. Степень механической обработки поверхности почти не отражалась на величине напряжения выделения металла и на числе возникающих зародышей. Повидимому, поверхность существенно изменялась после соприкосновения с воздухом; значение структурной неоднородности при этом сглаживалось.

Наиболее вероятным объяснением наблюденных соотношений может служить представление об адсорбционной газовой пленке, возникающей на поверхности катода. При этом активные места оказываются занятыми, и для образования на катоде зародыша требуется повышенное напряжение. Минимальное напряжение, необходимое для возникновения зародыша, является своего рода мерой активности поверхности.* Быстрое повышение напряжения за минимальный пределведет (как это видно из табл. 1, b), к увеличению числа кристаллов. Повидимому, при этом образование зародышей оказывается возможным также и на менее активных местах, вероятность освобождения которых от адсорбционной пленки более велика.

В связи с этим предположением были проделаны опыты, выясняющие значение продолжительности соприкосновения катода с воздухом. Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

Время соприкосновения катода с воздухом в сек.	Напряжение возникновения кристаллов в вольтах $\times 0.964 \cdot 10^{-3}$	Примечания
0	От 3.7 до 6.0	Мелко кристаллический осадок. Ток самопроизвольно прекращается через 2.0—6.0 мин.
30	„ 8.5 „ 18.0	Напряжение колеблется, очевидно, от присутствия влаги на поверхности.
60	„ 22 „ 24.5	Количество кристаллов 1—2
120	„ 19 „ 21.0	
600	„ 20 „ 31.4	
6000	„ 17 „ 20.6	

Из табл. 2 видно, что свежевысушенная поверхность в своем поведении почти не отличается от поверхности, продолжительно соприкасавшейся с воздухом. Это указывает на большую скорость процесса „пассивирования", т. е. процесса образования адсорбционной пленки.**

* Понятно, что величина этого напряжения имеет условное значение применительно к данной ячейке.

** На это указывают исследования адсорбции кислорода на серебре, произведенные Бентоном.

Свободная от адсорбционной пленки поверхность обладает очень высокой активностью. Если шлифованный (в мокром виде) катод после промывания его в воде погружался без высушивания в электролит (при замкнутой цепи, не содержащей внешних источников электродвижущей силы), то в цепи возникал кратковременный ток большой силы ($> 6 \cdot 10^{-5}$ A); измеряемая при этом электродвижущая силы, возникающая между деформированной (шлифовкой) поверхностью катода и травленой поверхностью анода не превышала 0.1 mV. После соприкосновения поверхности катода с воздухом ток в цепи ячейки в аналогичном случае не возникает.

Пассивирование поверхности катода происходит также внутри электролита в тех случаях, когда после погружения в электролит электролиз начинался спустя некоторое время, или же если процесс выделения металла на катоде замедлен, или искусственно был прерван. Это обстоятельство отмечалось уже Кольпуттером и Торричелли [3].

В ряде опытов была выяснена роль времени при пассивировании катода в электролите. В этих опытах свежая (не высушенная) поверхность катода приводилась в соприкосновение с электролитом при разомкнутой цепи. После некоторой выдержки определялась электродвижущая сила, при которой происходило возникновение кристаллов на поверхности. Результаты наблюдений даны в табл. 3.

Таблица 3

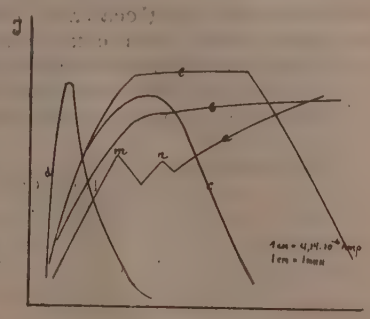
Продолжительность соприкосновения катода с электролитом до начала электролиза в сек.	Напряжение возникновения кристаллов в вольтах $\times 0.964 \cdot 10^{-3}$	Примечания
0	от 5 до 5.5	Мелкокристаллический осадок. Рост самопроизвольно прекращается через 0.75—1.5 минуты
8	„ 10 „ 18.2	То же. Ток прекращается через 5 минут
60	„ 18 „ 20	1—2 кристалла неясных очертаний
120	„ 20 „ 28	
1 200	„ 19 „ 27	1—2 кристалла
60 000	„ 17.5 „ 28	

Как видно из табл. 3, спустя приблизительно 2 мин. существенных изменений для напряжения выделения незаметно, что свидетельствует о сравнительно быстром пассивировании катода внутри электролита. Этим можно объяснить наблюденные отклонения в напряжении для случая а) табл. 1, где недостаточно быстрое повышение напряжения на ячейке приводило к частичному пассивированию поверхности в электролите. Это же время оказывается достаточным для полного пассивирования активированной царапанием поверхности.

Пассивирование поверхности катода под электролитом происходит при замедлении скорости отложения металла на его гранях. При нор-

мальном развитии возникшего на катоде одиночного кристалла при постоянном напряжении сила тока в цепи постоянно растет. Зависимость силы тока от времени представлена на ломаной кривой фиг. 1. В увеличении силы тока сказывается закономерное увеличение поверхности кристалла. Точки перегиба соответствуют деформации кристалла, т. е. возникновению (или исчезновению) новых граней, что подтверждается одновременным микроскопическим наблюдением.

Если рост кристалла происходит при низком напряжении (напр., если кристалл возник на „активной" поверхности и напряжение после его появления поддерживается постоянным), то в условиях данной ячейки ток достигает своей предельной величины. Тогда кристалл либо резко деформируется, вытягиваясь в длину, либо рост его прекращается. Оба случая представлены кривыми *b* и *c*. В последнем случае, повидимому, период отложения слоя на отдельной грани настолько увеличивается в виду падающей плотности тока, что пассивирование образовавшейся поверхности успевает произойти до начала отложения нового слоя.* При возникновении на особо „активной" поверхности большого количества кристаллов действующая поверхность очень велика; падение плотности тока по достижении предельного значения силы тока (соответствующего низкой величине напряжения образования зародыша на такой поверхности) происходит значительно быстрее, способствуя быстрому пассивированию (кривая *d*). При искусственном снижении напряжения на ячейке нормально развивающийся кристалл также резко деформируется, или перестает расти (кривая *e*). Подобным образом самопроизвольно прекращается ток, возникший в ячейке за счет малой разности потенциалов между полированной и травленой поверхностями.



Ряд опытов с постоянной силой тока в ячейке (при включении электронной лампы) подтвердили отмеченные соотношения.**

Приведенный материал указывает, что возникновение кристаллов на катоде не всегда определяется структурными особенностями ее поверхности. Возникновение на относительно большей поверхности катода одиночного кристалла указывает на то, что здесь мы имеем дело не с чистой поверхностью. Свободная от загрязнений поверхность обладала бы значительно бо́льшим количеством активных центров. Большое число кристаллов, возникающих на „активной", т. е. свободной от адсорбционной пленки, поверхности, подтверждает это.

В настоящее время мы не располагаем достаточным материалом для выяснения механизма разрушения адсорбционной пленки, приводящего к выделению металлических ионов на местах, свободных от нее. Нужно думать, что со временем наступающее смещение адсорбционного равно-

* Следует отметить, однако, что толщина слоя с уменьшением плотности тока падает, способствуя более частому обновлению поверхности. Это обнаруживается при микроскопических наблюдениях, зафиксированных с помощью микрокиносъемки.

** При этом происходит постепенное „отмирание" части возникших вначале кристаллов; таким образом, по мере удаления от поверхности катода число кристаллов уменьшается.

весия в некоторых местах катода приводит к десорбции газовых атомов (ионов) и адсорбции металлических ионов, затем разряжающихся на катоде. Относительная редкость этого явления проистекает, вероятно, из-за сравнительно трудной десорбции с наиболее активных элементов поверхности, тогда как более легко освобождающиеся от пленки участки оказываются недостаточно активными для выделения на них металла. С этой точки зрения наиболее активные поверхности, после соприкосновения с воздухом при использовании их в качестве катода, могут оказаться наименее „активными", что действительно в наших опытах подтверждается для полированных поверхностей.

Выполняемые в Коллоидо-электрохимической лаборатории АН СССР исследования процесса электрокристаллизации в отсутствии посторонних газов и в условиях высокой чистоты электролита позволят уяснить механизм пассивирования внутри электролита.

В заключение приносим благодарность акад. В. А. Кистяковскому за внимание к проведенной работе.

Коллоидо-электрохимическая лаборатория
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
7 XI 1934.

CHEMIE

BEITRAG ZUR FRAGE ÜBER DIE KATHODISCHE PASSIVITÄT

Von M. GORBUNOVA und A. VAGRAMĬAN

(*Vorgelegt von W. Kistiakovskij, Mitglied der Akademie, d. 7. XI. 1934*)

Bei der Untersuchung der elektrolytischen Entstehungs- und Wachstumsbedingungen der Kristalle wurde eine eigenartige Passivität der Kathode festgestellt, die als Folge einer Wechselwirkung zwischen der Kathodenoberfläche und der Umgebung entsteht. Im Zusammenhang mit den neuesten Arbeiten über die Kathoden-Überspannung bei Metallabscheidung [1] muss dieser Umstand bei der experimentellen und theoretischen Behandlung des Elektrokristallisationsvorganges berücksichtigt werden.

Die von Stransky [2] für den Fall der Elektrokristallisation erörterten Begriffe von „aktiven Stellen" der Oberfläche entwickelten sich auf Grundlage der kristallographischen Vorstellungen, welche die Eigenarten der „aktivsten" Elemente des Kristallgitters (Stellen, von gestörter Gitteranordnung, Ecken, Kanten u. dgl.) in Betracht ziehen, wo Ionenentladung und Kristallbildung am wahrscheinlichsten sind.

Die von uns erhaltenen Daten weisen auf ergänzenge Bedingungen für den Vorgang der Metallabscheidung auf einer realen Oberfläche hin, die sich vor der Einführung in den Elektrolyten in Berührung mit der Luft befand und nach dem Eintauchen nicht nur mit den Ionen des auszuscheidenden Metalls, sondern auch mit jeglicher Art Molekülen und Ionen der Lösung in Reaktion tritt. Als Folge dieser Wechselwirkung zwischen der Kathodenoberfläche und den fremden Molekülen erleidet die Oberfläche

Veränderungen, die ihrerseits den Vorgang der Elektrokristallisation wesentlich beeinflussen.

Die von uns angewandte Methode bestand in Folgendem:

Das für die Elektrolyse bestimmte Gefäss wurde auf den Tisch eines Mikroskops (Vergr. 100-fach) gestellt. Die Elektroden wurden mittels Glas und Picein steif aneinander befestigt, wobei die Anode (eine Scheibe aus Silberblech) konzentrisch zur Kathode angeordnet war. Die Kathodenoberfläche (Querschnitt eines in eine Kapillarröhre eingekitteter Silberdrahtes vom Durchmesser $d = 1$ mm), die während des Versuches wagerecht aufgestellt war, wurde vorher geschliffen und in einer Reihe von Fällen poliert. Als Elektrolyt diente eine $3n$-$AgNO_3$-Lösung. Der polarisierende Strom wie auch die Zellenspannung wurden mittels Spiegelgalvanometer gemessen. Die Entstehung eines Kristalls an der Kathode war vom Auftreten eines Stromes in der Leitung der Zelle begleitet. Fast gleichzeitig kamen auf der Kathodenoberfläche ein oder mehrere Silberkristalle zum Vorschein.

Schon die Vorversuche veranlassten uns, einen Unterschied zu machen zwischen der Kathodenoberfläche, die unmittelbar nach dem Schleifen (oder Polieren) und Waschen in den Elektrolyten getaucht war, und der Oberfläche, die an der Luft getrocknet war. Die weiteren zahlreichen Versuche bestätigten Bedeutung, welche die Tatsache der Berührung der Oberfläche mit der Luft hat.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse von 104 Versuchen zusammengefasst, bei denen in der Zelle die Spannung, sofort nach Eintauchen der Kathode in den Elektrolyten, kontinuierlich (jedoch genügend schnell) von 0 bis zu einem für die Keimbildung erforderlichen Wert anstieg. In der Tabelle ist prozentmässig die Anzahl der Fälle von Kristallentstehung angegeben, die sich auf das betreffende Spannungsintervall bezieht.

Tabelle 1

Charakteristik des Zustandes der Kathode	Spannung während der Entstehung der Kristalle in Volt $\times$ $0.964 \cdot 10^{-3}$		
	0—10	10—20	20—30
a) Kathodenoberfläche, vor dem Eintauchen in den Elektrolyten und nach der mechanischen Bearbeitung im feuchten Zustand, nicht mit Luft in Berührung gekommen	75 (zahlreiche Kristalle)	16 (2—3 Kristalle)	9 (3—4 Kristalle)
b) Auf dieselbe Weise bearbeitete Kathodenoberfläche, vor dem Eintauchen in den Elektrolyten, mit Luft in Berührung gebracht	27 (1—2 Kristalle)	62 (1 Kristall)	11 (4—5 Kristalle)

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, findet an der Oberfläche, die nicht mit der Luft in Berührung war, die Keimbildung bei niedrigen Spannungen statt. Die zahlreichen Keime weisen auf das Vorhandensein einer grossen Anzahl von aktiven Stellen hin, was in vollem Einklange mit unseren

Vorstellungen über die Struktur der geschliffenen oder polierten Oberfläche steht.*

Anders verhält es sich bei der Kathodenoberfläche, die vor dem Eintauchen in den Elektrolyten an der Luft getrocknet worden war. Die zur Keimbildung erforderliche Spannung stieg beträchtlich an; zugleich sank aber jäh die Anzahl der entstandenen Kristalle. An der Oberfläche entstand häufig nur ein einziger Kristall. Der Grad der mechanischen Bearbeitung, der die Oberfläche unterworfen wurde, blieb fast ohne Einfluss auf die Grösse der Metallabscheidungsspannung und auf die Zahl der entstandenen Keime. Allem Anscheine nach hatte sich die Oberfläche nach der Berührung mit der Luft wesentlich verändert; die Bedeutung der strukturellen Inhomogenität hatte sich hierbei ausgeglichen.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die beobachteten Beziehungen wäre wohl die, dass wir die Entstehung eines Gasadsorptionshäutchens auf der Kathodenoberfläche annehmen. Dabei erweisen sich die aktiven Stellen als besetzt, und zur Bildung eines Keimes auf der Kathode ist daher eine erhöhte Spannung erforderlich. Die für die Entstehung eines Keimes erforderliche minimale Spannung dient quasi als Mass der Oberflächenaktivität.** Die schnelle Spannungszunahme über die minimale Grenze hinaus führt — wie aus der Tabelle 1b zu ersehen ist — zu einer Vergrösserung der Anzahl der Kristalle. Anscheinend ist hierbei eine Keimbildung auch an weniger aktiven Stellen möglich, da Befreiung deren vom Adsorptionshäutchen wahrscheinlicher wird.

Im Zusammenhang mit dieser Voraussetzung wurden Versuche angestellt, die die Bedeutung der Zeitdauer, während welcher die Kathode in Berührung mit der Luft kommt, aufklären sollten. Die hierbei gewonnenen Daten sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Zeitdauer der Berührung der Kathode mit der Luft in sec.	Spannung bei der Kristallentstehung in Volt $\times 0.964 \cdot 10^{-8}$	Anmerkungen
0	von 3.7 bis 6.0	Feinkristallinischer Niederschlag. Der Strom wird spontan nach 2.0—6.0 Min. unterbrochen.
30	„ 8.5 „ 18.0	Die Spannung schwankt, offenbar infolge der Anwesenheit von Feuchtigkeit an der Oberfläche
60	„ 22 „ 24.5	Die Anzahl der Kristalle beträgt 1—2
90	„ 23 „ 30.8	
120	„ 19 „ 21.0	
600	„ 20 „ 31.4	
60 000	„ 17 „ 20.6	

* Die von Eckel (4) ausgeführte Messung der katalytischen Aktivität einer geätzten und geschliffenen Oberfläche deutet auf eine hohe Aktivität derselben hin.

** Selbstverständlich hat die Grösse dieser Spannung — in ihrer Anwendung auf die gegebene Zelle — nur einen bedingten Wert.

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, dass sich die frisch getrocknete Oberfläche in ihrem Verhalten fast gar nicht von der Oberfläche unterscheidet, die eine längere Zeit in Berührung mit der Luft war. Dieses deutet auf die grosse Geschwindigkeit des „Passivierungs"-Vorganges, d. h. des Prozesses einer Bildung des Adsorptionshäutchens hin.*

Die von dem Adsorptionshäutchen freie Oberfläche besitzt eine sehr hohe Aktivität. Wurde die geschliffene (in feuchtem Zustande) Kathode, nach Waschen mit Wasser, ungetrocknet in den Elektrolyten getaucht (bei geschlossenem, keine äusseren Quellen für die Erregung elektromotorischer Kräfte enthaltendem Stromkreis), so entsteht im Kreis ein kurzandauernder, starker Strom ($> 6 \cdot 10^{-5}$ A). Die hierbei gemessene elektromotorische Kraft, die zwischen der deformierten (durch Schleifen) Kathodenoberfläche und der geätzten Anodenoberfläche entsteht, erwies sich nicht grösser als 0.1 mV. Nach Berührung der Kathodenoberfläche mit der Luft bildet sich im analogen Falle kein Strom im Zellenkreis.

Die Kathodenoberfläche erleidet eine Passivierung auch innerhalb des Elektrolyten, und zwar in den Fällen, wenn die Elektrolyse erst einige Zeit nach dem Eintauchen in den Elektrolyten begann oder wenn der Prozess der Metallabscheidung an der Kathode verzögert oder künstlich unterbrochen wurde. Diesen Umstand hatten schon Kohlschütter und Torricelli [3] erwähnt.

In einer Reihe von Versuchen wurde die Rolle der Zeitdauer bei der Passivierung der Kathode im Elektrolyten klargelegt. In diesen Versuchen wurde die frische (nicht getrocknete) Kathodenoberfläche mit dem Elektrolyten bei offener Kette in Berührung gebracht. Nach einigem Aushalten wurde darauf die elektromotorische Kraft bestimmt, bei welcher die Kristallbildung auf der Oberfläche eingesetzt hatte.

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Dauer der Berührung der Kathode mit dem Elektrolyten vor Beginn der Elektrolyse in sec.	Spannung bei der Kristallbildung in Volt $\times 0.964 \cdot 10^{-3}$	Anmerkungen
0	von 5 bis 5.5	Feinkristallinischer Niederschlag. Das Wachsen hörte spontan nach 0.75—1.5 Min auf
3	„ 10 „ 13.2	Desgleichen. Der Strom wurde spontan nach 5 Min. unterbrochen
60	„ 18 „ 20	1—2 undeutlich geformte Kristalle
90	„ 22 „ 27	
120	„ 20 „ 23	
360	„ 20 „ 22	
1200	„ 19 „ 27	1—2 Kristalle
60 000	„ 17.5 „ 23	

* Darauf weisen die von Benton ausgeführten Untersuchungen über die Adsorption von Sauerstoff auf Silber hin.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, sind nach ca. 2 Minuten keine wesentlichen Veränderungen für die Spannung bei der Abscheidung bemerkbar, was von einer verhältnismässig schnellen Passivierung der Kathode innerhalb des Elektrolyten zeugt. Damit lassen sich die beobachteten Spannungsabweichungen für den Fall a) der Tabelle 1 erklären, in welchem die nicht genügend schnelle Spannungszunahme in der Zelle zu einer teilweisen Passivierung der Oberfläche im Elektrolyten führte. Dieselbe Zeitdauer erwies sich als genügend, um einer durch Schaben aktivierten Oberfläche vollständige Passivität mitzuteilen.

Eine Passivierung der Kathodenoberfläche unter dem Elektrolyten erfolgt bei Verzögerung der Metallabscheidung an ihren Seitenflächen. Bei normaler Entwicklung des an der Kathode entstandenen Einkristalls wächst, bei konstanter Spannung, die Stromstärke immer an. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeitdauer ist durch die gebrochene Linie der Fig. 1 (S. 447) veranschaulicht. In der Zunahme der Stromstärke äussert sich die gesetzmässige Vergrösserung der Kristallfläche. Die Knickpunkte entsprechen der Kristalldeformation, d. h. dem Entstehen (oder Verschwinden) neuer Flächen, was durch gleichzeitige mikroskopische Beobachtung bestätigt wird.

Findet das Wachstum des Kristalls bei niedriger Spannung statt (bildet sich z. B. der Kristall auf einer „aktiven“ Fläche und wird nach seinem Entstehen eine konstante Spannung aufrechterhalten), so erreicht der Strom seinen Grenzwert. Dann findet entweder eine plötzliche Deformation des Kristalls statt, indem er sich in die Länge streckt, oder aber sein Wachstum bricht ab. Beide Fälle sind in der Figur durch die Kurven *b* und *c* veranschaulicht. In letzterem Falle vergrössert sich, infolge der sinkenden Stromdichte, die Periode der Schichtablagerung auf eine einzelne Fläche derart, dass die Passivierung der Oberfläche noch vor Beginn der Ablagerung einer neuen Schicht eintritt.* Entstehen auf einer besonders „aktiven“ Oberfläche viele Kristalle, so ist die wirksame Fläche sehr gross; nachdem die Stromstärke ihren Grenzwert erreicht hat (der dem niedrigen Spannungswert der Keimbildung an einer derartigen Fläche entspricht), geht das Sinken der Stromdichte bedeutend schneller vor sich und fördert so eine schnelle Passivierung (Kurve *d*). Bei künstlichem Herabsenken der Spannung in der Zelle erfährt der sich normal entwickelnde Kristall ebenfalls eine plötzliche Deformation oder er hört auf zu wachsen (Kurve *e*). Auf ähnliche Weise wird der Strom spontan unterbrochen, der in der Zelle auf Kosten der geringen Potentialdifferenz zwischen der polierten und der geätzten Fläche entstand.

Eine Reihe von Versuchen mit konstanter Stromstärke in der Zelle (bei Einschaltung einer Elektronenlampe) bestätigten die oben dargelegten Verhältnisse.**

Aus dem obenangeführten Material geht hervor, dass das Entstehen von Kristallen an der Kathode nicht immer durch die Eigenheiten der Struktur ihrer Oberfläche bedingt ist. Die Bildung eines Einkristalls auf einer verhältnismässig grossen Kathodenoberfläche deutet darauf hin, dass

* Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Dicke der Schicht mit sinkender Stromdichte abnimmt und dadurch ein öfteres Erneuern der Oberfläche fördert. Dieses zeigt sich bei mikroskopischen Beobachtungen, die durch Mikrokinoaufnahmen fixiert sind.

** Hierbei findet ein allmähliches „Absterben“ eines Teiles der anfangs entstandenen Kristalle statt; mit dem Entfernen von der Kathodenoberfläche verringert sich somit die Anzahl der Kristalle.

es sich hier nicht um eine reine Oberfläche handelt. Eine von Verunreinigungen freie Oberfläche würde eine bedeutend grössere Anzahl aktiver Zentren besitzen. Die grosse Anzahl von Kristallen, die auf einer „aktiven", d. h. von einem Adsorptionshäutchen freien, Oberfläche entsteht, bestätigt diese Tatsache.

Gegenwärtig verfügen wir noch nicht über ein genügendes Material, um den Mechanismus der Zerstörung des Adsorptionshäutchens klarzulegen, die zur Ausscheidung von Metallionen an Stellen, die von solchen Häutchen frei sind, führt. Es ist anzunehmen, dass die mit der Zeit eintretende Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes an einigen Stellen der Kathode zu einer Desorption von Gasatomen (Ionen) und Adsorption von Metallionen führt, die sich dann an der Kathode entladen. Die verhältnismässige Seltenheit dieser Erscheinung rührt wahrscheinlich von der verhältnismässig schweren Desorption seitens der aktivsten Elemente der Oberfläche her, während diejenigen Stellen, die sich leichter von dem Häutchen befreien, sich als nicht genug aktiv für eine Metallabscheidung an denselben erweisen. Von diesem Standpunkte aus können sich, nach Berührung mit der Luft, selbst die aktivsten Flächen als die am wenigsten „aktiven" bei ihrer Verwertung als Kathode erweisen, was auch für polierte Flächen in unseren Versuchen wirklich bestätigt wurde.

Die gegenwärtig im Laboratorium für Kolloid- und Elektrochemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR angestellten Untersuchungen des Elektrokristallisationsvorganges unter Ausschluss von Nebengasen und Benutzung von Elektrolyten bedeutender Reinheit werden, wie zu erwarten ist, den Mechanismus der Passivierung im Elektrolyten klarmachen.

Zum Schluss müsen wir Prof. Kistiakovskij unseren Dank auszusprechen für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Laboratorium für Kolloid- und Elektrochemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Leningrad.

Eingegangen d. 7. XI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Förster u. Deckert. ZS. f. Elecktrochem., 36, 901 (1930). — Volmer u. Erday-Gruz. ZS. f. phys. Chem. (A). 157, 165 (1931). — Самарцев и Евстропьев. Доклад на Октябрьской сессии АН СССР, 1933. Samarcev u. Jevstropjev. Mitteilung vorgelegt auf der Oktober-Tagung der Akad. d. Wissensch. der UdSSR. 1933. [2] Stranski. ZS. f. phys. Chem., 11, 342 (1931). [3] Kohlschütter u. Torricelli. ZS. f. Elektrochem., 1932, № 4, 213. [4] Eckel. ZS. f. Elektrochem., 39, 433 (1933).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ПОЛЯКОВ

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ $H_2 + O_2$

(*Представлено академиком Л. В. Писаржевским 13 XI 1934*)

В нашей лаборатории в течение двух лет мною и сотрудниками изучается как взрывная, так и каталитическая реакция гремучей смеси с целью решения вопроса о наличии объемного процесса при гетерогенном катализе.

Три статьи опубликованы в журнале „Zeitschrift d. Sowjetunion" в конце 1933 г., несколько статей публикуется в „Acta Physico-chimica" и „Журнале физической химии" и подготавливается к печати; доложено на Менделеевском съезде в 1932 г. и на Физико-химической конференции в 1933 г.

Поставленный мною вопрос решен в положительном смысле, как видно будет из приводимой ниже краткой сводки результатов. Положительное решение вопроса является подтверждением того, что́ я выдвигал на протяжении ряда лет, а именно, что экзотермический каталитический процес на поверхности должен сопровождаться объемным процессом вне катализатора.

На ряду с этим легко разрешается по нашему методу ряд вопросов, касающихся механизма взрывного и каталитического $H_2 + O_2$ процесса, природы нижнего предела взрыва, периода индукции, вырожденного взрыва и т. д.

Исследование выбранного нами объекта далеко еще не исчерпано, но некоторые результаты настолько показательны, что выводы делаются совершенно четкими и очевидными. На этих результатах и выводах я вкратце остановлюсь.

1. При взрыве гремучей смеси в условиях фиксации продуктов реакции получается значительный выход перекиси водорода относительно воды (до 10%); фиксация продуктов реакции производится при помощи жидкого воздуха, в который погружен реакционный сосуд; взрыв возбуждается нагретой током платиновой нитью.

2. При сравнительно низких температурах нагрева нити и давлениях идет каталитический процесс, в результате которого также фиксируется H_2O_2, только в меньших количествах (до 1.5%).

3. Выход перекиси водорода сильно зависит от давления смеси: с увеличением последнего выход одинаково закономерно падает и при взрыве и при катализе.

4. Выход перекиси сильно зависит от парциального давления H_2 и кислорода совершенно идентично и при катализе и при взрыве.

5. Выход H_2O_2, сильно зависит от диаметра и формы реакционного сосуда совершенно идентично при взрыве и при катализе.

6. И катализ и взрыв при большом парциальном давлении кислорода дают заметные следы озона, причем выход H_2O_2 одинаково закономерно падает.

7. При катализе, если температура ниже 250—300°, H_2O_2 практически не образуется; по мере же повышения температуры нити выход H_2O_2 закономерно увеличивается; получена кривая зависимости выхода H_2O_2 при катализе от температуры нити, причем взрывная точка, т. е. выход H_2O_2 при взрыве, наступающем после достижения соответствую-

щего нагрева нити, также укладывается на эту кривую в качестве последней, завершающей кривую точки. При взрыве температуры нити не отражаются на выходе H_2O_2.

8. Выход H_2O_2 при взрыве закономерно падает при удалении взрывной волны от нити; на расстоянии 50 см практически H_2O_2 уже отсутствует.

На основании лишь приведенных результатов, изученных вполне исчерпывающе, можно сделать следующие выводы:

1. Перекись водорода образуется и при взрыве и при катализе одинаково закономерно; следовательно, при катализе (как и при взрыве) она является следствием объемного процесса, вне катализатора, следствием наличия здесь явления, начинающегося на поверхности катализатора и продолжающегося вне катализатора, в объеме явления, которое я предложил назвать гетерогенно-гомогенным катализом.

2. Найденные закономерности для выхода H_2O_2 и при взрыве и при катализе хорошо укладываются в цепную теорию, если принять в качестве звена цепного процесса, эффективного для образования H_2O_2 на холодных стенках сосуда, гидроксильную молекулу (OH); реакция же пишется так:

$$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M,$$

где M — холодная стенка в качестве третьего тела.

3. По мере удаления от источника зарождения реакции механизм меняется не в пользу H_2O_2; следовательно, можно сказать, что роль платины связана с образованием важного для H_2O_2 звена — OH-молекулы, которая, конечно, не сразу вырождается в другое ведущее звено, а сравнительно долго участвует в цепи.

4. Зависимость выхода H_2O_2 от температуры платины при катализе с большой очевидностью говорит в пользу реальности гетерогенно-гомогенного катализа и цепного его механизма.

5. Эта же зависимость позволяет расшифровать природу нижнего предела верыва; этот предел явно обусловливается в основном предельным количеством активных центров, отрывающихся от поверхности твердого тела при определенной температуре, при температуре взрыва; ниже этой температуры мы имеем гетерогенно-гомогенный катализ.

В работе принимали и принимают участие следующие сотрудники: П. М. Стадник, В. А. Александрович, И. М. Малкин, Элькенбард и Наймарк.

Акад. Л. В. Писаржевскому приношу и здесь свою большую благодарность за его неизменный интерес к нашей работе.

Институт физической химии.
Днепропетровск.

Поступило
13 XI 1934.

HETEROGEN-HOMOGENE KATALYSE $H_2 + O_2$

Von M. POLÏAKOV

(*Vorgelegt von L. Pisarževskij, Mitglied der Akademie, d. 13. XI. 1934*)

Seit zwei Jahren wird in unserem Laboratorium von mir und meinen Mitarbeitern die Explosive sowie die katalytische Reaktion der Knallgasmischung nntersucht in der Absicht, die Frage über das Vorhandensein eines Raumprozesses bei der heterogenen Katalys zue entscheiden.

Drei Abhandlungen wurden in der „Zeitschrift der Sowjetunion" Ende 1933 veröffentlicht, einige Artikel erscheinen demnächst in den „Acta Physicochimica" und im russischen „Journal für physik. Chemie" und werden zum Druck vorbereitet; darüber wurde 1932 auf dem Mendelejew-Kongress und 1933 auf der Konferenz f. physik. Chemie vorgetragen.

Das von mir gestellte Problem ist in positivem Sinne gelöst worden, wie wir aus dem unten kurz angeführten Verzeichnis der Resultate ersehen werden. Die positive Lösung dieser Frage dient zur Bekräftigung dessen, was ich schon im Laufe vieler Jahren hervorgehoben habe, nämlich, dass der exotermische katalytische Prozess auf der Oberfläche von einem Raumprozess ausserhalb des Katalysators begleitet sein kann.

Zugleich lässt sich auch nach unserer Methode eine ganze Reihe von Fragen befriedigend lösen, die den Mechanismus des explosiven und katalytischen $H_2 + O_2$ Prozesses, sowie das Wesen der unteren Grenze der Explosion, die Induktionsperiode, die ausgeartete Explosion u. s. w. betreffen.

Die Erforschung des von uns erwählten Objektes ist noch lange nicht erschöpft, doch sind einige Resultate so bezeichnend, dass die Schlussfolgerungen dadurch vollständig klar und angenscheinlich werden. Diese Resultate und Folgerungen will ich kurz erörtern.

1. Bei der Explosion der Knallmischung unter Bedingungen von Fixation der Reaktionsprodukte ergiebt sich eine bedeutende Ausbeute von Wasserstoffsuperoxyd (bis zu 10%); die Fixation der Reaktionsprodukte wird mit Hilfe von flüssiger Luft, in welche das Reaktionsgefäss versenkt wird, bewirkt. Die Explosion wird durch einen mit Strom erwärmten Pt-Faden hervorgerufen.

2. Der katalytische Prozess verläuft bei verhältnismässig niedriger Temperatur des Fadens und bei niedrigem Druck, als dessen Resultat das H_2O_2 in kleineren Mengen (bis zu 1.5%) fixiert wird.

3. Die Ausbeute von Wasserstoffsuperoxyd hängt stark von dem Druck der Mischung ab: mit Steigen des Letzteren sinkt die Ausbeteu mit gleicher Gesetzmässigkeit wie bei der Explosion so auch bei der Katalyse.

4. Die Ausbeute des Superoxyds hängt stark vom Partialdruck von H_2 und von O_2 ab und von zwar in vollständig identischer Weise sowohl bei der Katalyse als auch bei der Explosion.

5. Die Ausbeute von H_2O_2 hängt stark vom Durchmesser und der Form des Reaktionsgefässes ab und zwar in vollständig identischer Weise sowohl bei der Explosion, als auch bei der Katalyse.

6. Wie die Katalyse, so auch die Explosion ergeben bei starkem Partialdruck des Sauerstoffs merkliche Spuren von Ozon, wobei die Ausbeute von H_2O_2 mit der gleichen Gesetzmässigkeit fällt.

7. Während der Katalyse bei einer Temperatur niedriger als 250—300° wird kein H_2O_2 fixiert; je nach der Erhöhung der Temperatur des Fadens, erhöht gesetzmässig auch die Ausbeute von H_2O_2. Wir haben eine Kurve erhalten, die bei der Katalyse die Abhängigkeit der Ausbeute des H_2O_2 von der Temperatur zeigt.

Der Explosionspunkt, d. h. die Ausbeute des H_2O_2 bei einer Temperatur, bei der die Explosion erfolgt, ordnet sich ebenfalls in diese Kurve als letzter abschliessender Punkt derselben ein, die Explosion jedoch ergibt keine weitere Erhöhung der Ausbeute als Resultat der Erhöhung der Temperatur des Fadens.

8. Die Ausbeute des H_2O_2 fällt gesetzmässig bei einer Explosion, wenn die Explosionswelle vom Faden entfernt wird; bei einer Entfernung auf ca. 50 cm ist praktisch kein H_2O_2 mehr vorhanden.

Auf Grund der angeführten, vollkommen erschöpfend erforschten Resultate, kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Wasserstoffsuperoxyd entwickelt sich bei der Explosion und bei der Katalyse mit gleicher Gesetzmässigkeit, daher erscheint das H_2O_2 bei der Katalyse (wie auch bei der Explosion) als Folge des Raumprozesses ausserhalb des Katalysators als Folge des Vorhandenseins einer Erscheinung, die an der Oberfläche des Katalysators beginnt und im Volumen sich fortsetzt.

Ich habe vorgeschlagen diese Erscheinung heterogen-homogene Katalyse zu nennen.

2. Die gefundenen Gesetzmässigkeiten lassen sich leicht von der Kettentheorie umfassen, wenn wir als Glied des Kettenmechanismus eine OH-Molekel annehmen; die OH Molekeln rekombinieren sich an den kalten Wänden des Gefässes in H_2O_2 nach der Gleichung:

$$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M,$$

wo M, die kalte Wand, in ihrer Eigenschaft als dritter Körper auftrit.

3. Nach Massgabe der Entfernung von der Entstehungsquelle der Reaktion ändert sich der Mechanismus und zwar nicht zugunsten des H_2O_2; folglich kann man sagen, dass die Rolle des Pt mit der Erzeugung eines für das H_2O_2 wichtigen Kettengliedes — der HO-Molekel verbunden ist, welche nicht sofort in ein anderes Leitglied ausartet, sondern verhältnismässig lange an der Kette beteiligt bleibt.

4. Die Abhängigkeit der Ausbeute des H_2O_2 von der Temperatur des Pt bei der Katalyse spricht mit Augenscheinlichkeit zugunsten der Realität der heterogen-homogenen Katalyse und ihres Kettenmechanismus.

5. Diese Abhängigkeit erlaubt auch die Natur der unteren Grenze der Explosion zu erklären; diese Grenze hängt im Wesentlichen ab von der Menge der aktiven Zentren, welche sich von der Oberfläche eines harten Körpers bei einer gewissen Temperatur ablösen. Unter dieser Temperatur haben wir die heterogen-homogene Katalyse.

An der Arbeit beteiligten und beteiligen sich noch heute folgende Mitarbeiter: P. Stadnik, W. Alexandrovič, I. Malkin, Elkenbardt und Neumark.

Dem Mitglied der Akademie L. Pisarzevskij bringe ich hiermit meine tiefe Dankbarkeit für sein stetes Interesse an unserer Arbeit entgegen.

Physikalisch-chemisches
Institut. Dnjepropetrowsk.

Eingegangen
d. 13. XI. 1934.

В. С. САДИКОВ, Р. Г. КРИСТАЛЛИНСКАЯ, Е. В. ЛИНДКВИСТ-РЫСАКОВА и В. Н. МЕНЬШИКОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПРИ АВТОКЛАВНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ БЕЛКА НА СОСТАВ АВТОКЛАВОЛИЗАТА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 20 XI 1934*)

Наиболее благоприятными условиями для получения циклопептидов при автоклавном расщеплении белка с водными растворами минеральных кислот считались до сих пор следующие: 1) концентрация кислоты в 2%; 2) температура нагрева в 180°; 3) продолжительность нагрева при 180° в течение 6 часов (В. Садиков и Н. Зелинский).

Позднейшими исследованиями В. Садикова, Р. Кристаллинской и В. Вадовой, а также В. Садикова, Р. Кристаллинской, Е. Линдквист-Рысаковой, В. Меньшиковой, Е. Халецкой, Л. Рубель и А. Песиной был установлен иной режим для автоклавирования кровяного белка, а именно концентрация кислоты была повышена до 4%, а время нагрева снижено до 2 часов при 180°.

Дабы вполне убедиться, насколько температура в 180° является оптимальной для наилучшего выхода циклопептидов, были поставлены опыты автоклавирования кровяного белка при различных температурах, начиная от 150 и до 260°. При этом учитывалась не только продолжительность нагрева при той или иной температуре, но и продолжительность подогрева от 20° и остывания автоклава до 20°.

Таким образом, температурный режим автоклавирования слагается из двух показателей: один из них дает испытуемую температуру и время ее воздействия в минутах, например — $A^{180}_{10'}$, $A^{180}_{50'}$, $A^{200}_{120'}$, и т. д.; другой показатель b отмечает сумму продолжительности подогрева до испытуемой температуры и остывания до 20°, напр. $b^{180}_{240'}$ обозначает, что время нагрева автоклава от 20 до 180° и остывания со 180 до 20° в сумме составляет 240 минут.

Температурный режим автоклавирования можно выразить особыми формулами, в состав которых входят показатели A и b; напр. $\left(A^{150}_{20'} + b^{150}_{180'}\right)$ означает нагрев автоклава при 150° в течение 20 минут и сумму продолжительностей нагрева от 20 до 150° и остывания от 150 до 20°, равную 180 минутам.

Влияние различных температурных режимов на состав автоклаволизата было учитываемо по следующим данным: 1) по количеству твердой фазы, исчисляемому в процентах от навески белка (беззольного и безводного); 2) по количеству выпадающих из фильтрованной жидкой фазы кристаллических циклопептидов, исчисляемых в процентах от навески белка; 3) по количеству смолистых циклопептидов, образующихся в жидкой фазе и исчисляемых в процентах от навески белка; 4) по содержанию в жидкой фазе амидного (фолиновского) азота в процентах от азота жидкой фазы; 5) по содержанию в жидкой фазе аминокислотного азота (по Ван-Слайку) в процентах от азота жидкой фазы; 6) по количеству циклопептидов эфирной вытяжки из жидкой фазы автоклаволизата в процентах от навески белка.

Полученные результаты сопоставлены в следующей таблице.

Влияние температурного режима на состав автоклаволизата

The Effect of Temperature Régime upon the Autoclavolysate Composition

Номер опыта Test number I	Формула температурного режима Temperature régime formula II	Твердая фаза в % от белка Solid phase in % of the protein III	Количество выпадающих кристаллических циклопептидов в % от белка Amount of crystalline cyclopeptides in % of the protein IV	Количество смолистых циклопептидов в % от белка Amount of resinous cyclopeptides in % of the protein V	Жидкая фаза Liquid phase: Содержание азота в % от белка Nitrogen content in % of the protein VI	Амидный азот в % от азота жидкой фазы Amide nitrogen in % of the liquid phase nitrogen VII	Аминокислотный азот в % от азота жидкой фазы Amino-acid nitrogen in % of the liquid phase nitrogen VIII	Выход циклопептидов эфирной фракции в % от белка Yield of ether fraction cyclopeptides in % of the protein IX	Сумма продуктов циклопептидного типа (IV + IX) в % от белка Total of cyclopeptide products (IV + IX) in % of the protein X
1	$A\,^{150}_{20'} + b\,^{150}_{180'}$	27.0	0	0	12.04	8.49	42.90	0	0
2	$A\,^{180}_{10'} + b\,^{180}_{15'}$	24.7	0	0	11.42	6.00	—	1.70	1.70
3	$A\,^{180}_{10'} + b\,^{180}_{240'}$	11.0	0	+	13.09	16.17	29.56	5.57	5.57
4	$A\,^{180}_{120'} + b\,^{180}_{240'}$	12.0	0	+	13.23	25.32	27.40	8.47	8.47
5	$A\,^{200}_{10'} + b\,^{200}_{240'}$	+	0	+	13.41	29.87	30.60	8.30	8.30
6	$A\,^{220}_{10'} + b\,^{220}_{240'}$	0	2.45	+	13.45	37.80	30.30	18.00	20.45
7	$A\,^{222}_{10'} + b\,^{222}_{240'}$	0	7.16	+	14.70	29.38	37.90	9.88	17.04
8	$A\,^{230}_{10'} + b\,^{230}_{290'}$	0	2.05	+	13.40	32.40	44.20	7.84	9.89
9	$A\,^{230}_{10'} + b\,^{230}_{290'}$	0	1.96	+	10.82	36.60	45.10	10.07	12.03
10	$A\,^{250}_{10'} + b\,^{250}_{320'}$	0	0.28	+	12.12	53.40	34.90	10.08	10.36
11	$A\,^{254}_{10'} + b\,^{254}_{320'}$	0	+	+	13.10	36.02	37.00	—	—
12	$A\,^{260}_{10'} + b\,^{260}_{360'}$	0	0	26.0	13.44	55.32	—	7.89	7.89

Из вышеприведенной таблицы можно сделать следующие выводы:

1. При $A_{10'}$ от 150 до 180° всегда наблюдается наличие твердой фазы в размере от 27 до 12% от навески белка; при этом, чем больше значение b, тем менее процент твердой фазы (№№ 2 и 3). Начиная с 220° твердая фаза вполне отсутствует. Твердая фаза является признаком неполноты расщепления белка.

2. В интервале от 150 до 200° из жидкой фазы автоклаволизата не выпадает осадка твердых, способных к кристаллизации циклопептидов. Но, начиная с 220°, они выпадают в количестве от 2.45 до 7. 16%. При повышении температуры до 250° и выше количество седиментирующих твердых циклопептидов падает, и при 260° они вполне отсутствуют.

3. Количество отделяющихся смолистых веществ при всех температурах весьма мало и только при 260° достигает 26% от навески белка; они содержат 10.7% азота от азота белка.

Смолистые вещества, повидимому, суть продукты разложения циклопептидов.

4. Содержание азота жидкой фазы во всех опытах приблизительно одинаково и в среднем в пределах от 12.0 до 13.0% от навески белка, причем нельзя усмотреть какой-либо зависимости от величины твердой фазы или от количества выпадающих циклопептидов.

5. Содержание амидного азота жидкой фазы нарастает в зависимости от температуры и длительности нагрева; оно составляет 6.00% при 180° и достигает 55.32% при 260° от всего азота жидкой фазы.

Даже кратковременное воздействие температуры в 260° влечет за собою аммонизацию свыше половины всего белкового азота.

6. Количество азота свободных NH_2 групп в первых 4 опытах имеет тенденцию к понижению с увеличением времени температурного воздействия.

От 5 до 11 опыта количество аминоазота колеблется в среднем около 37%.

7. С повышением температуры количество продуктов эфирной экстракции увеличивается от невесомого количества при 150° до 18% при 220°.

При дальнейшим повышении температуры количество продуктов эфирного извлечения постепенно уменьшается.

Максимум эфирного извлечения, таким образом, приходится на опыты при температуре автоклавирования 220°.

8. Сумма продуктов циклопептидного характера (эфирноеизвлечение и самопроизвольно выпавшие вещества) возрастает с увеличением температуры автоклавирования от невесомого количества при 150° до 17—20% при 220°.

При дальнейшем повышении температуры сумма этих циклопептидов уменьшается до 7. 89% (при 260°).

Лаборатория белков
Ленинградского института
пищевой промышленности.

Поступило
20 XI 1934.

BIOCHEMISTRY

THE EFFECT OF TEMPERATURE RÉGIME DURING THE AUTOCLAVE PROTEIN SPLITTING UPON THE AUTOCLAVOLYSATE COMPOSITION

By V. SADIKOV (SSADIKOW), R. KRISTALLINSKAJA, H. LINDQUIST-RYSAKOVA, and V. MENŠIKOVA

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 20. XI. 1934*)

The most favourable conditions for the production of cyclopeptides during the autoclave splitting with water solutions of mineral acids were up to now considered to be the following: 1) acid concentration of 2%; 2) heating temperature of 180°; 3) duration of heating at 180° equal to 6 hours (V. Sadikov and N. Zelinskij).

Recent investigations of V. Sadikov, V. Vadova, and R. Kristallinskaja as well as the work of V. Sadikov, R. Kristallinskaja, H. Lindquist-Rysakova, V. Menšikova, L. Rubel, K. Chaleckaja, and A. Pesina have established another régime for blood protein autoclaving, viz., the acid concentration was increased to 4% and the heating time was decreased to 2 hours at 180°. In order to find to what extent the temperature of 180° is optimal for the yield of cyclopeptides, tests of blood protein autoclaving at different temperatures from 150 to 260° were made. We calculated not only the duration of heating at one or another temperature, but also the duration of preheating from 20° and the autoclave cooling to 20°.

Thus the temperature régime of autoclaving is composed of two indices, one of them shows the investigated temperature and the duration of its action in minutes, for example, $A\,{}^{180}_{10'}$, $A\,{}^{180}_{50'}$, $A\,{}^{200}_{120'}$, etc. The other index (b) shows the total duration of the preheating to the investigated temperature and the cooling to 20°, for example, $b\,{}^{180}_{240'}$ means that the duration of the autoclave heating from 20 to 180° and its cooling from 180 to 20° is equal to 240 minutes.

The autoclaving temperature régime may be expressed by a special formula consisting of the indices A and b, for example, $A\,{}^{150}_{20'} + b\,{}^{150}_{180'}$, which means that the duration of autoclave heating at 150° is equal to 20 minutes and the duration of heating from 20 to 150° and cooling from 150 to 20° is equal to 180 minutes.

The influence of the autoclaving temperature régime on the autoclavolysate was investigated according to the following data: 1) the solid phase amount calculated in % of the protein (ash-free and anhydrous); 2) the crystalline cyclopeptides separated from the filtered liquid and calculated in % of the protein; 3) the resinous cyclopeptides formed in the liquid phase and calculated in % of the protein; 4) the amide (Folin) nitrogen content in the liquid phase in % of the liquid phase nitrogen; 5) the amino-acid nitrogen content in the liquid phase detectable by van Slyke's apparatus in % of the liquid phase nitrogen; 6) the amount of the ether extract cyclopeptides from the autoclavolysate liquid phase in % of the protein.

The obtained results are given in the following table (see p. 459).

From the above table we can draw the following conclusions.

1. At A_{10}', from 150 to 180° there is always observed the presence of a solid phase amounting to 27 to 12% of the protein; moreover, the greater the value of b, the less the solid phase % (Nos 2 and 3). Beginning from 220° the solid phase is entirely absent. The presence of a solid phase is a sign of the incompleteness of the protein splitting.

2. In the interval from 150° to 200° no precipitate of solid cyclopeptides capable of crystallizing seperates. But beginning from 220° they separate to the amount of 1.96 to 2.45% and in one case (222°) — 7.16%. At a temperature rise to 250° and more the amount of solid cyclopeptides decreases and at 260° they are entirely absent.

3. The amount of resinous substances is very small at all temperatures and only at 260° they attain 26% of the protein; they contain 10.7% of nitrogen in relation to the protein nitrogen.

The resinous substances seem to be decomposition products of the cyclopeptides.

4. The liquid phase nitrogen content is in all the tests nearly the same, 12—13% of the protein on an average. It is impossible to detect

any dependence of the liquid phase nitrogen content upon the solid phase amount or the amount of cyclopeptides separated.

5. The liquid phase amide nitrogen content increases with the temperature and duration of heating; it forms 6.0% at $A+b=25$ minutes (180°) and attains at $A+b=370$ minutes (260°) 55.32% of the total liquid phase nitrogen.

A temperature of 260°, even when acting for a short time, brings about the ammonization of more than a half ot the whole nitrogen.

6. The nitrogen content of free NH_2 groups in the first four tests tends to decrease with an increase of the duration of heating.

From the fifth to the eleventh test the amino-nitrogen content is on an average about 37%.

7. With a rise of the temperature the amount of ether extract products increases from an imponderable amount at 180° to 18% at 220°.

With a further rise of the temperature the amount of ether extract products gradually decreases.

Thus the maximum of ether extraction falls on tests at an autoclaving temperature of 220°.

8.The total amount of cyclopeptide products (ether extraction and substances spontaneously separated) increases with a rise of the autoclaving temperature from an imponderable amount at 150° to 17—20% at 220°.

With a further rise of the temperature the total amount of cyclopeptides decreases to 7.89% (at 260°).

Protein Laboratory,
Leningrad Institute
of Food Industry.

Received
20. XI. 1934.

БИОЛОГИЯ

Р. И. БЕЛКИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОНТОГЕНЕЗА АМФИБИЙ

I. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТИРОИДНЫЙ МЕТАМОРФОЗ ГОЛОВАСТИКОВ *RANA TEMPORARIA*

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 29 XI 1934*)

Значение температурных условий для роста, развития и нормальной жизнедеятельности животных организмов крайне важно. Если окружающая температура является важным фактором для теплокровных животных, то не менее существенным жизненным условием температура является для холоднокровных животных, во многом зависящих от окружающей среды.

На основании многих исследований над различными животными было формулировано положение о температурном оптимуме, при котором развитие животных идет наиболее скоро и нормально; о температурных максимуме и минимуме, в пределах которых развитие идет, но хуже, чем при оптимуме, и за пределами которых развитие прекращается.

Лилли и Коультон произвели ряд наблюдений над развитием головастиков *Rana virescens* и убедились в правильности вышеприведенного положения, а также установили для исследованного ими животного оптимальную температурную точку. О. Гертвиг исследовал развитие голова-

стиков *Rana fusca* и также подтвердил правильность положения. Раубер сообщил, что начавшееся развитие эмбрионов *Rana fusca* при температуре ниже +5° останавливается. Барфурт содержал головастиков *Rana fusca* в холодной воде и тем задерживал их превращение, сохраняя головастиков до октября без конечностей. Фогт особым прибором охлаждал половину развивающегося яйца амфибии и на различии в развитии двух половин одного эмбриона ясно демонстрировал влияние разных температур. Морган, Дриш, Сала, О. Шультце, Прейер, Кольман и другие изучали влияние температуры на разных животных — морские ежи, червй, насекомые, куриное яйцо и т. п. и получили тот же общий результат. Разумеется, для каждого вида животных существуют различные оптимальные, максимальные и минимальные температурные точки, друг от друга отличающиеся и зависящие от высоты организации, условий жизни животного и т. д.

В своих опытах я исследовал метаморфоз головастиков *Rana temporaria* на разных стадиях развития, комбинируя температурные воздействия с влиянием гормона щитовидной железы, являющегося мощным фактором развития личинок земноводных. Содержал я головастиков при +7, 20 и 30° С. В каждой серии находились головастики в чистой воде (контроль) и во взвесях тиреоидин Мерк в концентрациях от 1:20000 до 1:100000. В каждом сосуде находилось по 12 головастиков; всего исследовано было 320 особей. Каждый опыт продолжался от 4 до 6 дней; о состоянии метаморфоза выводы делались по данным измерений общей длины тела головастика и длины его кишечника, испытывающего при превращении значительное сокращение. Так как превращающиеся головастики не принимают пищи, то я не кормил и контрольных.

Мною получены следующие результаты:

1) При 20° метаморфоз головастиков протекает соответственно концентрации вещества щитовидной железы; чем выше концентрация, тем выше стадия достигнутого превращения; контрольные животные не показали признаков превращения.

2) При содержании головастиков при 7° метаморфоз не наступает, несмотря на одновременное воздействие оптимальной дозой тиреоидина.

3) Начавшийся и далеко зашедший метаморфоз головастиков при помещении их в условия температуры в 7° приостанавливается, даже при одновременном воздействии тиреоидина.

4) При 30° превращение головастиков значительно ускоряется в соответствии с концентрацией вещества щитовидной железы. Большие дозы тиреоидина приводят головастиков при этой температуре к гибели.

5) Контрольные головастики (в чистой воде) при 30° превращаются очень скоро и даже обгоняют в своем развитии головастиков в оптимальной концентрации тиреоидина, но содержащихся при 20°.

Из изложенного можно сделать заключение, что температура является одним из важнейших агентов превращения головастиков земноводных; возможно, что воздействие оптимальной температуры усиливает функцию собственной щитовидной железы животного, обусловливающей превращение. Намеченные мною опыты по воздействию оптимальной температуры на тиреидектомированных головастиков осветят и этот вопрос.

Институт экспериментальной биологии
Иенского университета и Институт зоологии
Женевского университета.

Поступило
29 XI 1934.

BIOLOGIE

DIE WECHSELWIRKUNG DER ÄUSSEREN UND INNEREN FAKTOREN IM PROZESSE DER ONTOGENIE BEI AMPHIBIEN

I. EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE DURCH THYREOIDIN HERVORGERUFENE METAMORPHOSE BEI KAULQUAPPEN VON *RANA TEMPORARIA*

Von R. BELKIN

(*Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 29. XI. 1934*)

Die Bedeutung der Temperaturverhältnisse für Wachstum, Entwicklung und normale Lebenstätigkeit der Tierorganismen ist äusserst wichtig. Wenn die äussere Temperatur ein wichtiger Faktor für die warmblütigen Tiere ist, so ist sie eine nicht weniger wesentliche Lebensbedingung für die kaltblütigen Tiere, die in mancher Hinsicht von der äusseren Umgebung abhängig sind. Auf Grund vieler Untersuchungen an verschiedenen Tieren wurden die Grundsätze über das Temperaturoptimum formuliert, bei welchem die Entwicklung der Tiere intensiv und normal verläuft, sodann die Befunde über die maximale und minimale Temperatur, in deren Grenzen die Entwicklung noch möglich ist, aber nur schwächer als beim Optimum verläuft, und über die Grenzen, ausserhalb welcher die Entwicklung aufhört.

Lillie und Koulton haben eine Reihe von Beobachtungen über die Entwicklung der Kaulquappen von *Rana virescens* vorgenommen, sich von der Richtigkeit des oben angeführten Satzes überzeugt und auch für das von ihnen untersuchte Tier den optimalen Temperaturpunkt festgestellt. O. Hertwig untersuchte die Entwicklung der Kaulquappen von *Rana fusca* und konnte auch die Richtigkeit dieser Behauptung bestätigen. Rauber berichtete, dass die begonnene Entwicklung des Embryo von *Rana fusca* bei einer Temperatur + 5° aufhört. Barfurth hielt Kaulquappen von *Rana fusca* in kaltem Wasser, hemmte dadurch ihre Umwandlung bis zum Oktober, wo die Kaulquappen noch keine Extremitäten hatten. Vogt kühlte mit einem besonderen Apparat die eine Hälfte des sich entwickelnden Eis der Amphibie ab und demonstrierte am Unterschied in der Entwicklung der beiden Hälften eines Embryos den Einfluss verschiedener Temperaturen. Morgan, Driesch, Sala, O. Schultze, Preyer, Kohlmann und andere erforschten den Einfluss der Temperatur an verschiedenen Tieren — Seeigeln, Würmern, Insekten, am Hühnerei u. s. w. und erzielten im allgemeinen dieselben Resultate. Natürlich bestehen für jede Tierart besondere optimale, maximale und minimale Temperaturpunkte, die sich nach Massgabe der Entwicklugsstufe, der Lebensverhaltnisse u. s. w. des Tieres voneinander unterscheiden.

Bei meinen Versuchen untersuchte ich die Metamorphose der Kaulquappen von *Rana temporaria* in verschiedenen Entwicklungsstadienund kombinierte die Temperatureinwirkungen mit dem Einfluss der Schilddrüsensekretion, welche ein bedeutender Faktor für die Entwicklung der Amphibienlarve ist.

Ich hielt die Kaulquappen bei Temperaturen von + 7°, + 20 und + 30° C.

In jeder Serie befanden sich Kaulquappen in reinem Wasser (Kontrolle) und in Thyreoidinsuspension Merk in Konzentrationen von 1 : 20 000 bis 1 : 100 000. In jedem Gefäss waren 12 Kaulquappen, insgesamt wurden 320 Individuen untersucht. Jeder Versuch währte 4 bis 6 Tage: um über die

Methamorphose ein abschliessendes Urteil zu fällen, wurden Messungen der Gesamtlänge des Körpers und der Länge des Darmkanals, welcher sich bei der Umwandlung bedeutend verkürzt, vorgenommen. Da die sich umwandelnden Kaulquappen keine Nahrung zu sich nehmen, wurden auch die Kontrolltiere nicht gefüttert.

Ich erhielt folgende Resultate.

1) Bei einer Temperatur von 20° verläuft die Metamorphose entsprechend der Konzentration der Schilddrüsensubstanz: je höher die Konzentration, desto höher ist das Stadium der Umwandlung; die Kontrolltiere zeigten keine Merkmale von Umwandlung.

2) Bei einer Temperatur von 7° trat die Metamorphose nicht in Erscheinung, trotzdem zu gleicher Zeit mit einer optimalen Dose von Thyreoidin eingewirkt wurde.

3) Die schon begonnene und weit vorgeschrittene Metamorphose der Kaulquappen hörte bei Überführung in die Temperatur von 7° auf, sogar bei gleichzeitiger Einwirkung mit Thyreoidin.

4) Bei einer Temperatur von 30° wird die Umwandlung der Kaulquappen bedeutend beschleunigt, entsprechend der Konzentration der Schilddrüsensubstanz. Bei grossen Dosen von Thyreoidin und bei dieser Temperatur gehen die Kaulquappen zugrunde.

5) Die Kontroll-Kaulquappen (in reinem Wasser) verwandeln sich bei 30° sehr schnell; sie schreiten in ihrer Entwicklung sogar schneller fort als die Kaulquappen in optimaler Thyreoidinkonzentration bei einer Temperatur von 20°.

Aus den dargelegten Befunden kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass die Temperatur einer der wichtigsten Faktoren bei der Metamorphose der Kaulquappen der Amphibien ist; es ist möglich, dass die Einwirkung mit optimaler Temperatur die Funktion der eigenen Schilddrüse des Tieres, welche die Umwandlung bedingt, verstärkt. Durch die von mir in Aussicht genommenen Versuche über die Einwirkung der optimalen Temperatur auf thyreoidektomierte Kaulquappen wird auch diese Frage geklärt werden.

Institut für experimentelle Biologie
der Universität Jena und Institut
für Zoologie der Universität Genf.

Eingegangen
d. 29. XI. 1934.

БИОЛОГИЯ

Л. В. ПОЛЕЖАЕВ *

О ДЕТЕРМИНАЦИИ РЕГЕНЕРАТА

(Представлено академиком А. А. Рихтером 28 X 1934)

После ампутации конечности или хвоста у аксолотля или тритона на раневую поверхность наползает эпителий краев кожи. Постепенно под эпителием накопляются мезенхимного вида клетки. Образовавшаяся регенерационная почка, или бластема, постепенно растет, и в ней начинается обособление частей, характерных для данного органа. В результате на ампутационной поверхности органа из бластемы образуется правильно ориентированный и построенный регенерат.

* При участии В. Н. Фавориной.

Нас интересует вопрос о причинной связи явлений в ходе этого процесса, то, как происходит определение или детерминация этого процесса.

Возникает основной вопрос, детерминирована ли бластема в определенном направлении развития с момента ее возникновения, т. е. заключает ли она в себе способность к развитию в регенерат данного органа, или она до некоторой стадии недетерминирована, и определенное направление развития и качество будущего регенерата возникают в ней под влиянием некоторого специфического фактора в остатке органа.

Прежними исследованиями было показано, что: 1) молодая бластема хвоста или конечности (до 14 дней) после трансплантации ее на спину или на место ампутации неспособной к регенерации конечности не развивается [Шаксель ([6]), Милоевич ([5]), Де Джорджи ([3]), Вейс ([8])]; 2) после трансплантации молодой бластемы на место ампутации другого, способного к регенерации органа, происходит развитие регенерата, типичного для места трансплантации; в том случае, если бластема бралась более развитой (более 14 дней), развитие ее происходит соответственно происхождению, а не месту трансплантации [Шаксель, Милоевич, Вейс ([7]) и др.].

Таким образом из этих данных было сделано заключение, что бластема до известного времени недетерминирована и детерминируется под влиянием какого-то специфического фактора в остатке органа.

Вопреки общепризнанному мнению Лодыженская ([4]) утверждает, что бластема детерминирована уже в возрасте 2 дней.

Ясность в этом вопросе затуманивается некоторыми неясностями и противоречиями, возникающими при более пристальном рассмотрении полученных данных: 1) нельзя определить какой именно фактор в остатке органа является детерминирующим бластему; 2) если и допустить в остатке органа наличие некоторого специфического детерминирующего фактора, то остается неясным, как действует этот фактор, организуя индифферентную или „нуллипотентную“ (Вейс), т. е. лишенную собственной организационной способности, бластему и 3) непонятно, каким образом вообще неспособная к развитию бластема делается способной к развитию в другой орган.

Оставляя в стороне два первых замечания, остановимся на третьем. Можно предполагать, что: 1) молодая бластема неспособна к самостоятельному развитию в силу отсутствия в ней собственных организующих потенций, которые передаются ей с того места, где они имеются и где может происходить регенерация, и 2) молодая бластема неспособна к развитию не в силу ее недетерминированности, отсутствия в ней собственных организующих потенций, но в силу того, что она очень мала и склонна к резорбции после ее трансплантации.

Если предположить, что молодая бластема обладает собственными организующими способностями, то можно полагать, что, имеясь в значительном количестве, она будет в состоянии преодолеть резорбцию, и можно будет получить и на другом месте, чем нормально, развитие из нее регенерата, соответствующего ее происхождению, а не месту трансплантации.

Нами были поставлены следующие эксперименты.

Серия А

Цель этой серии заключалась в проверке старых данных о развитии молодой бластемы хвоста, пересаженной на место ампутированной конечности.

У аксолотлей производилась ампутация хвоста, с которого затем снималась бластема в возрасте от 7 до 13 дней и трансплантировалась на место ампутированной конечности. Для лучшего приживления бластемы конечность ампутировалась так, что над областью раны оставлялась небольшая кожная манжетка, в которую и вкладывалась бластема. Края манжетки стягивались шолком, чтобы бластема не могла выпасть изнутри. Спустя 8—15 дней швы снимались, края манжетки отрезались, и бластеме предоставлялась полная свобода роста.

Из 25 подопытных животных у 10 на месте пересадки бластемы хвоста развились регенераты конечности; у 15 животных регенерировали конечности с небольшими плавникового типа придатками. Эти придатки в большинстве случаев по мере развития регенерата все больше и больше резорбировались и наконец исчезали.

Эти данные полностью подтверждают данные Вейса (7), но, как нам кажется, не дают еще права заключить, развился ли регенерат конечности из пересаженного материала хвоста, или при частичной резорбции бластемы хвоста возник местный регенерат конечности.

Серия Б

Цель этой серии заключалась в проверке того, имеет ли молодая бластема хвоста собственные организующие потенции и не развивается лишь в силу недостатка специфического материала, или она нуллипотентна.

У аксолотлей производилась трансплантация бластемы хвоста в возрасте от 8 до 11 дней на месте конечности, также как и в предыдущей серии опытов, но с тем различием, что пересаживалась не одна, а 4—11 бластем. При этом производилось отделение эпителия от мезенхимной части бластемы. В кожную манжетку на ампутационной раневой поверхности конечности вначале закладывались только мезенхимные части бластемы, а самой последней была положена бластема с эпителиальной пленкой. После этого края манжетки зашивались. Через 10—15 дней швы снимались и края манжетки отрезались.

Результаты оказались следующими. Из 27 подопытных животных у 22 на месте конечности образовались значительно развитые хвостообразные органы, лишенные скелетных частей, или химеры — регенераты конечностей, соединенных с большими плавникового типа органами. В двух случаях развились дефектные конечности; при этом в начале процесса констатировалось неполное приживление трансплантата, а в дальнейшем — начало развития плавникового органа, затем резорбировавшегося. В двух случаях образовались неопределенного типа органы, которые изучаются гистологически. И в одном случае животное преждевременно пало.

Эти данные позволяют нам сделать следующие заключения.

1) Молодая бластема хвоста обладает собственными организующими потенциями, тенденцией к образованию хвоста, т. е. того органа, из которого она возникла. Т. е. бластема детерминирована на ранней стадии развития.

2) Эта же молодая бластема неспособна при ее обычной пересадке на другое место давать развитие органа соответственно ее происхождению. Бластема на этой стадии развития нуждается в необходимой связи с ее нормальным подлежащим остатком органа для того, чтобы из нее мог возникнуть регенерат последнего. Т. е. блестема не детерминирована.

3) При нормальной регенерации молодая бластема получает способность к самостоятельному развитию не в силу действия на нее, как на нуллипотентную массу, некоторого специфического фактора, который определял бы ее организацию, но в силу накопления и одновременной организации ее собственных элементов, вступающих в связь друг с другом, а также с тканями подлежащего остатка органа.

4) Молодой зачаток регенерата, обладающий незначительным количеством материала, неспособен к самостоятельному росту. Это положение имеет аналогию с данными А. Фишера (2) на культурах тканей вне организма.

5) Дифференцировка и развитие регенерата необходимо связаны с процессом роста. Это положение хорошо согласуется с данными Д. П. Филатова (1) по нормальному онтогенетическому развитию конечности.

6) Способность клеток молодой бластемы изменять направление своего развития, хотя и представляется нам вероятной, но требует других, чем ранее, непосредственных доказательств.

7) Ход регенерации нам представляется в следующем виде. После ампутации на раневой поверхности органа имеют место интенсивные процессы распада тканей, являющиеся факторами, способствующими размножению клеток. Наползший на раневую поверхность органа эпителий вступает в связь с некоторыми мезодермального происхождения клетками. Образовавшаяся между эпителием и мезенхимной частью бластемы связь определяет в окружающих условиях (процессы распада, наличие нервных окончаний и пр.) рост бластемы. Последний происходит, очевидно, при обязательном притоке из остатка органа мезенхимных клеток к формирующейся бластеме, поскольку она на этой стадии при наличном количестве материала неспособна к росту. Процесс роста определяет внутри бластемы образование таких связей, такого соотношения элементов и такого состояния всей бластемы, которые обусловливают уже возможность развития ее и без связи с подлежащим остатком органа. Характер связи элементов бластемы определяется их первоначальным качеством, первоначальной тенденцией к развитию, что, однако, не исключает возможности изменения направления развития этих элементов, при условии образования ими связи с элементами, имеющими другое качество и другую тенденцию к развитию.

Лаборатория Кафедры общей биологии
Первого московского медицинского института.

Поступило
28 X 1934.

BIOLOGIE

ÜBER DIE DETERMINATION DES REGENERATS

Von L. POLEŽAJEV*

(*Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 28. X. 1934*)

Nach Amputation der Extremität oder des Schwanzes bei dem Axolotl oder Triton schiebt sich das Epithel der Hautränder auf die Wundoberfläche. Allmählich häufen sich unter dem Epithel mesenchymförmige

* Bei Teilnahme von V. Favorina.

Zellen an. Die dabei entstehende Knospe oder das sich ausbildende Blastem wächst und darin beginnt eine Absonderung von Teilen, die für das betreffende Organ charakteristisch sind. Als Resultat bildet sich aus dem Blastem an der amputierten Oberfläche des Organs ein regelmässig orientiertes und aufgebautes Regenerat.

Uns interessiert hier die Frage nach dem Kausalnexus im Gange dieses Prozesses und zwar, wie die Bestimmung oder die Determination des letzteren geschieht.

Es entsteht eine Grundfrage, ob das Blastem in einer bestimmten Entwicklungsrichtung von seiner Entstehung an determiniert sei, d. h. ob dasselbe in sich eine Fähigkeit zu seiner Entwicklung in ein Regenerat des betreffenden Organs enthalte, oder ob es bis zu einem gewissen Stadium undeterminiert bleibe, und dabei die bestimmte Entwicklungsrichtung, sowie auch die Beschaffenheit des künftigen Regenerats durch die Entwicklung eines gewissen spezifischen Faktors im Reste des Organes dem Blastem entstehe.

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt dass: 1) ein frühes Blastem des Schwanzes oder der Extremität (bis 14 Tagen) sich nach einer Transplantation auf den Rücken oder auf die amputierte Stelle der zur Regeneration unfähigen Extremität nicht entwickele [Schaxel (6), Milojević (5), De Giorgi (3), Weiss (8)]; 2) dass nach der Transplantation eines frühen Blastems auf die amputierte Stelle eines anderen, zur Regeneration fähigen Organs die Entwicklung eines Regenerats, welches für die Transplantationsstelle typisch ist, stattfindet; im Falle, dagegen, wenn das Blastem in einem entwickelterem Stadium genommen wurde (über 14 Tagen) ihre Entwicklung herkunftsmässig vor sich ging und nicht entsprechend der Transplantationsstelle [Schaxel, Milojević, Weiss (7) u. a.].

Aus diesen Befunden wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass das Blastem bis zu einer bestimmten Zeit undeterminiert bleibt und erst durch die Einwirkung eines spezifischen Faktors im Reste des Organs determiniert wird.

Trotz der allgemein anerkannten Meinung behauptet Lodyzenskaja (4), dass ein Blastem schon im Alter von 2 Tagen determiniert sei.

Die Deutlichkeit der in Rede stehenden Frage wird durch manche Unklarheiten und Widersprüche verdunkelt, die bei genauerer Prüfung der erlangten Befunde entstehen: 1) es lässt sich nicht bestimmen, was für ein Faktor sich im Reste des Organs als ein das Blastem determinierender erweist, 2) wenn man im Reste des Organs das Vorhandensein eines gewissen spezifischen determinierenden Faktors auch voraussetzt, so bleibt es unklar, wie dieser Faktor wirkt, wenn er ein indifferentes, „nullipotentes“ (Weiss), d. h. seiner eigenen Organisationsfähigkeit beraubtes Blastem organisiert und 3) es bleibt unbegreiflich, wie ein solches an und für sich entwicklungsunfähiges Blastem zur Entwicklung eines anderen Organs überhaupt befähigt wird.

Die zwei ersten Fragen bei Seite lassend, wollen wir die dritte erörtern. Es lässt sich voraussetzen, dass: 1) ein frühes Blastem zur selbstständigen Entwicklung nicht fähig ist, und zwar infolge des Fehlens eigener organisierenden Potenzen, die ihm von der Stelle, wo sie vorhanden sind, übergeben werden, und wo eine Regeneration stattfinden kann und 2) ein frühes Blastem zur Entwicklung unfähig ist, nicht infolge seiner Undeterminiertheit und des erwähnten Fehlens eigener organisierender Potenzen, sondern infolge dessen, dass es zu klein und nach der Transplantation zur Resorption geneigt ist.

Setzt man voraus, dass ein frühes Blastem eigene organisierende Fähigkeiten besitzt, so wird die Annahme möglich, dass es in bedeutender Menge vorhanden, die Resorption überwinden kann und dass man aus ihm auch an einer anderen, nicht normalen Stelle die Entwicklung eines Regenerats, welches herkunftsmässig und nicht der Transplantationsstelle entsprechend sich verhielte, erzielen könnte.

Wir haben folgende Experimente durchgeführt.

Serie A

Der Zweck dieser Serie bestand in einer Prüfung der alten Befunde über die Entwicklung eines frühen Blastems des Schwanzes, das auf die Stelle einer amputierten Extremität transplantiert worden war.

Bei Axolotlen wurde eine Amputation des Schwanzes vollzogen, von dem darauf ein Blastem im Alter von 7 bis 13 Tagen abgenommen und auf die Stelle einer amputierten Extremität transplantiert wurde. Zur besseren Einheilung des Blastems wurde die Extremität auf solche Weise amputiert, dass über der Wundstelle ein kleines Hautmanschettchen zurückgelassen wurde, in welches das Blastem hineingelegt wurde. Die Ränder des Manschettchens wurden mit Seide zusammengezogen, damit das Blastem von innen aus nicht herausfallen könnte. Nach 8—15 Tagen wurden die Nähte abgenommen, die Ränder des Manschettchens abgeschnitten, und dem Blastem eine vollständige Wachstumsfreiheit gewährt.

Aus 25 Versuchstieren haben sich bei 10 auf der Transplantationsstelle des Blastems des Schwanzes Extremitätsregenerate entwickelt; bei 15 Tieren regenerierten die Extremitäten mit kleinen flossenartigen Anhängseln. Diese Anhängsel wurden im Lauf der weiteren Entwicklung des Regenerats in den meisten Fällen mehr und mehr resorbiert und verschwanden schliesslich ganz.

Diese Befunde bestätigen im vollen Umfange die Angaben von Weiss (7), aber, wie es uns scheint, rechtfertigen sie noch nicht die Entscheidung ob das Regenerat der Extremität sich aus dem transplantierten Material des Schwanzes entwickelt habe, oder bei einer Teilresorption des Blastems des Schwanzes ein örtliches Regenerat der Extremität entstanden sei.

Serie B

Der Zweck dieser Serie bestand in einer Prüfung, ob das frühe Blastem des Schwanzes ihre eigenen organisierenden Potenzen besitze und nur infolge eines Mangels an spezifischem Material sich nicht entwickele oder ob es nullipotent sei.

Bei den Axolotlen wurde eine Transplantation des Schwanzes im Alter von 8—11 Tagen, ebenso wie in den vorhergehenden Serien von Experimenten, vollzogen, aber mit dem Unterschiede, dass nicht ein Exemplar, sondern 4—11 Blasteme transplantiert wurden. Dabei wurde eine Abtrennung des Epithels von dem Mesenchymteil des Blastems ausgeführt. In das Hautmanschettchen an der amputierten Wundoberfläche der Extremität wurden anfangs nur Mesenchymteile des Blastems hineingelegt und als letztes wurde das Blastem mit einem Epithelhäutchen hineingelegt. Dann wurden die Bänder des Manschettchens zusammengenäht. Nach 10—15 Tagen wurden die Nähte abgenommen und die Ränder der Manschettchens abgeschnitten.

Die Ergebnisse waren folgende: aus 27 Versuchstieren bildeten sich bei 22 an der Stelle der Extremität stark entwickelte schwanzförmige Organe, die der Skelletteile entbehrten, oder chimärenhafte Regenerate der Extremitäten, die mit grossen flossenartigen Organen verbunden waren. In 2 Fällen entwickelten sich defektive Extremitäten, dabei wurde am Anfang des Prozesses eine unvollständige Einheilung des Transplantats konstatiert und im weiteren — ein Beginn der Entwicklung eines Flossenorgans, das späterhin resorbiert wurde. In 2 Fällen bildeten sich Organe von unbestimmtem Typus, welche histologisch erforscht werden. In 1 Falle ist das Tier vorzeitig eingegangen.

Die angeführten Befunde erlauben uns nachstehende Folgerungen zu ziehen.

1. Ein frühes Blastem des Schwanzes besitzt eigene organisierende Potenzen, eine Tendenz zur Bildung eines Schwanzes, d. h. desjenigen Organs, aus welchem es entstanden ist. Mit anderen Worten, das Blastem ist im frühen Entwicklungsstadium determiniert.

2. Dieses frühe Blastem ist bei seiner gewöhnlichen Transplantation auf eine andere Stelle unfähig, die Entwicklung eines Organs herkunftsgemäss zu leisten. Das Blastem entbehrt in diesem Entwicklungsstadium einer notwendigen Verbindung mit seinem normalen untergelagerten Organreste, damit aus dem Blastem ein Regenerat des Organrestes entstehen könnte; mit anderen Worten, das Blastem ist undeterminiert.

3. Bei normaler Regeneration erhält das Blastem eine Fähigkeit zur selbständigen Entwicklung nicht infolge einer Einwirkung, die es, als eine nullipotente Masse von einem gewissen spezifischen Faktor, der eine Organisation bestimmen könnte, erleidet, sondern infolge einer Anhäufung und einer gleichzeitigen Organisation seiner eigenen Elemente, die miteinander, wie auch mit Geweben des unterlagerten Organrestes in Verbindung treten.

4. Eine frühe Anlage des Regenerats, welche ein unbedeutendes Quantum von Material besitzt, ist zu selbständigem Wachstum unfähig. Diese These bietet eine Analogie mit den Daten von A. Fischer (2) über die Kulturen von Geweben ausserhalb des Organismus.

5. Die Differenzierung und die Entwicklung des Regenerats sind notwendig mit dem Wachstumsprozesse verbunden. Diese These stimmt mit D. Filato's (1) Daten über die normale ontogenetische Entwicklung einer Extremität gut überein.

6. Eine Fähigkeit der Zellen eines jungen Blastems, die Richtung seiner Entwicklung zu verändern, scheint uns zwar wahrscheinlich zu sein, dennoch fordert deren Feststellung andere, im Vergleich zu den früheren unmittelbare Beweise.

7. Der Regenerationsgang stellt sich uns in folgender Weise dar. Nach der Amputation finden an der Wundoberfläche des Organs intensive Prozesse eines Gewebezerfalls statt, die sich als Faktoren erweisen, welche zur Vermehrung der Zellen beitragen. Das auf die Wundoberfläche des Organs hinaufkriechende Epithel tritt mit manchen Zellen von mesodermaler Herkunft in Verbindung. Die zwischen dem Epithel und Mesenchymteil entstandene Verbindung bestimmt unter den umgebenden Bedingungen (Zerfallprozesse, Vorhandensein von Nervenenden u. s. w.) das Wachstum des Blastems. Dieses Wachstum geschieht augenscheinlich bei obligatorischer Zuströmung aus dem Organenreste von Mesenchymzellen zu dem sich formierenden Blastem, insofern dasselbe im genannten Stadium bei vorhandenem Materialquantum zum Wachstum unfähig ist. Der Wach-

stumprozess bedingt innerhalb des Blastems eine Ausbildung von solchen Geweben, von solchem Verhältnisse der Elemente und von einem solchen Zustande des ganzen Blastems, die schon seine Entwicklung auch ohne Verbindung mit dem unterlagerten Reste des Organes ermöglichen. Der Charakter der Verbindung der Blastemelemente wird durch seine ursprüngliche Eigenschaft, seine ursprüngliche Tendenz zur Entwicklung bestimmt; letzterer Umstand schliesst jedoch die Möglichkeit einer Veränderung der Entwicklungsrichtung dieser Elemente nicht aus, und zwar unter der Bedingung ihrer Verbindung mit Elementen, die eine andere Eigenschaft und eine andere Tendenz zur Entwicklung besitzen.

Laboratorium des Katheders für allgemeine Biologie des 1. Moskauer medizinischen Instituts.

Eingegangen d. 28. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] D. Filatov. ZS. f. Biologie (Russ.), 7, 1931. [2] A. Fischer. Roux' Arch., 104, 1925. [3] De Giorgi. Rev. Suisse Zool., 31, 1924. [4] В. Лодыженская. ДАН(А). 1928. V. Lodyzenskaja. C. R. Acad. Sci. URSS(A), 1928. [5] B. Milojevič. Arch. f. mikroskop. Anat., 103, 1924. [6] J. Schaxel. Untersuchungen über die Formbildung der Tiere, I Teil, 1921, Berlin. [7] P. Weiss. Roux' Arch., 111, 1927. [8] P. Weiss. Roux' Arch., 122, 1930.

ГЕНЕТИКА

К. В. КОСИКОВ

СЦЕПЛЕННЫЕ *X*-ХРОМОЗОМЫ У *DROSOPHILA SIMULANS*

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 31 X 1934*)

Явление нерасхождения *X*-хромозом у *Drosophila* (*D. melanogaster*) было обнаружено впервые Бриджесом [1]. В дальнейшем им же и позднее Сафиром были подробно изучены закономерности этого явления, генетически и цитологически показаны результаты первичного и вторичного нерасхождения [2, 3] У. *D. Simulans* явление нерасхождения генетически было показано Стертевантом; причем оказалось, что в основном закономерности при нерасхождении *X*-хромозом как у *D. melanogaster*, так и у *D. simulans* одинаковы [4].

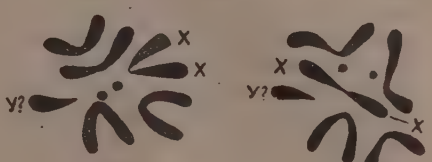
Явление постоянного нерасхождения *X*-хромозом, обусловленное сцеплением их друг с другом, было впервые обнаружено у *D. melanogaster* Л. Морган [5]. Второй случай сцепленных *X*-хромозом был получен Е. Г. Андерсоном при рентгенооблучении самок *D. melanogaster* [6]. Следующие два случая сцепленных *X*-хромозом у *D. melanogaster* описаны Стертевантом [7].

Для более углубленного генетического изучения вида *D. simulans* и сравнения его изменчивости и наследственности с видом *D. melanogaster*, получение линии со сцепленными *X*-хромозами у *D. simulans* представляются весьма желательным. По предложению Г. Г. Меллера мною была проведена серия опытов с целью получить сцепление *X*-хромозом у *D. simulans*, применяя X-лучи.

Мавор [8] и Андерсон [9], применяя рентгено-облучение, получили увеличение случаев нерасхождения *X*-хромозом у самок *D. melanogaster* примерно в 20 раз по сравнению с необлучаемым контролем. Естественно ожидать, что с увеличением процента нерасхождения *X*-хромозом увеличится и вероятность их сцепления. С другой стороны, многочисленными

работами Г. Г. Мюллера ([10]) и целого ряда его последователей доказано сильное влияние X-лучей как фактора, увеличивающего частоту мутаций и разного рода хромозомальных аберраций. Все это давало основание применить рентгено-облучение для поставленной цели: получить сцепленные *X*-хромозомы у *D. simulans*.

Девственные самки, гомозиготные по генам yellow white, получали от 1500 до 2000 r и скрещивались с самцами дикого типа. В случае нерасхождения *X*-хромозом у самок при созревании половых клеток должны были получиться два сорта гамет: 1) гаметы с двумя *X*-хромозомами и 2) гаметы неимеющие ни одной *X*-хромозомы. Такого рода яйца, будучи оплодотворены сперматозоидами, несущими *X*- или *Y*-хромовому дадут четыре сорта зигот: 1) *XXX* — сверх самки, 2) *XXY* — самки yellow white, 3) *XO* — самцы и 4) *XY* — зиготы. Первый (как правило) и последний классы, что было установлено еще Бриджесом, не жизнеспособны. Самки второго класса нормально жизнеспособны и плодовиты; самцы третьего класса нормально жизнеспособны, но стерильны. Таким образом от облученных самок yellow white, скрещенных на самцов дикого типа, должны появиться: обычно ожидаемые самки дикого типа и самцы yellow white и исключительные (в случае нерасхождения *X*-хромозом) самки yellow white и самцы дикого типа.



Среди потомства 1594 культур (по 2—5 облученных самок в каждой) было обнаружено 306 самцов дикого типа и 74 самки. Часть проверенных из 306 самцов вся оказалась стерильной. Это дает основание предполагать, что самцы эти были строения *XO*. Все самки yellow white проверялись в индивидуальных культурах на сцепленность *X*-хромозом. Из 74 самок только одна дала полностью исключительное потомство, состоящее из 40 самок yellow white и 52 самцов дикого типа. На основании того, что и в дальнейших скрещиваниях эта культура давала только исключительное потомство, можно было предположить, что самки yellow white были строения $\widehat{XXY}$. Цитологическая проверка подтвердила это предположение. В метафазах деления клеток нервных ганглиев личинок были найдены пять двуплечих хромозом, одна палочковидная и две микрохромозомы. Одна из двуплечих хромозом образовалась в результате сцепления *X*-хромозом (см. фигуру). Так как среди женских личинок, которые только и исследовались*, могли попасть особи $\widehat{XXX}$ и $\widehat{XXY}$, и так как *X*- и *Y*-хромозомы у *D. simulans*, согласно исследованиям Стертеванта ([12]), имеют очень сходную палочкообразную форму и отличаются только по величине (*Y*-хромозома составляет $^2/_3$ величины *X*-хромозомы), то на основании двух найденных пластинок трудно установить, является ли палочковидная хромозома *X*- или *Y*-хромозомой. Установление этого факта требует дополнительных исследований, что автор намерен сделать в дальнейших экспериментах, связанных с анализом этой линии.

Институт генетики
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
31 X 1934.

* Личинки самок и самцов легко отличаются друг от друга благодаря различиям в величине гонад; см. работу Ю. Я. Керкиса ([11]).

THE ATTACHED *X*-CHROMOSOMES IN *DROSOPHILA SIMULANS*

By K. KOSIKOV

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 31. X. 1934*)

The phenomenon of non-disjunction of the *X* chromosomes in *Drosophila* (*D. melanogaster*) was first observed by Bridges (1). Later on Bridges and after him Safir studied in detail the mechanism of this phenomenon. The results of primary and secondary non-disjunction were shown both genetically and cytologically (2,3). In *Drosophila simulans* the genetical analysis of the phenomenon was carried out by Sturtevant. It was also shown that the mechanism of non-disjuction in *Drosophila simulans* is practically the same as is *Drosophila melanogaster* (4).

The phenomenon of 'constant non-disjunction' caused by attachment of the *X*-chromosomes and the inheritance of the attached *X*-chromosomes was first observed in *Drosophila melanogaster* (5). The second case was obtained by E. G. Anderson in *Drosophila melanogaster* females treated by X-rays (6). The next two cases observed were described by Sturtevant (7).

A line with attached *X*-chromosomes in *Drosophila simulans* would offer a convenient method for the further investigation of the species and for the comparative study of variation and heredity in the two species, *D. simulans* and *D. melanogaster*. At the suggestion of H. J. Muller I have undertaken a series of experiments for the purpose of obtaining a line of *D. simulans* with attached *X*-chromosomes by means of X-rays.

Mavor (8) and Anderson (9) have observed a twentifold increase of frequency of non-disjunction of the *X*-chromosomes in *Drosophila melanogaster*, resulting from the effect of X-ray irradiation, compared with the control non-irradiated flies. It might be expected that the increase of frequency of non-disjunction of the *X*-chromosomes would also increase the probability of their attachment. On the other hand, it was shown by the numerous works of Muller (10) and other investigators that X-ray irradiation is a powerful agent increasing the frequency of mutations and all kinds of chromosomal aberrations. For all these reasons X-ray irradiation was considered to be suitable for the purpose of obtaining a line with attached *X*-chromosomes in *Drosophila simulans*.

Virgin females homozygous with respect to yellow and white were irradiated with the dosage of 1500 to 2000 r and crossed to wild-type males. In case of non-disjunction of the *X*- chromosomes, the females after the reduction divisions should have two sorts of gametes: 1) gametes with two *X*-chromosomes, 2) gametes containing no *X*-chromosomes.

Such eggs, being fertilized by spermatozoa containing an *X*- or *Y*-chromosome, produce four kinds of zygotes: 1) *XXX* — super females, 2) *XXY* — yellow white females, 3) *XO*-males and 4) *YO* — zygotes (lethal). It has been shown by Bridges that the first (as a rule) and the fourth classes are non-viable. The females of the first class are viable and completely fertile. The males of the second class are viable, but sterile. The crossing of the irradiated yellow-white females and wild-type males should therefore produce in the progeny: 1) regular wild-type females and yellow white males and 2) exceptional (in the case of non-disjunction of the *X*-chromosomes) yellow white females and wild type males. Among the progeny obtained in 1594 cultures (from 2 to 5 irradiated mothers

being used in each culture) there have appeared 306 wild-type males and 74 yellow white females. All the wild-type males that were tested (the majority of the 306 wild-type males) have proved to be sterile. They may therefore be expected to have the gametic constitution *XO*. All the yellow white females were tested in individual cultures for attachment of the *X*-chromosomes. Only one of them gave exceptional progeny exclusively: 40 yellow white females and 52 wild-type males. This line in subsequent crossings always produced exceptional progeny. It may therefore be supposed that the yellow white females in this line have the genetic constitution *XX Y*. This expectation was confirmed by a special cytological examination.

In the metaphase plates of the head ganglion cells of the larvae there were found five double-armed V-chromosomes, one rod-shaped and two microchromosomes. One of the double-armed chromosomes was formed by two *X*-chromosomes attached to each other (see Figure, p. 473). Among the female larvae examined, * two kinds of individuals, with the respective genetic constitutions *XX X* and *XX Y*, might be met with, but it was difficult to settle, only two metaphase plates having been obtained, whether the rod-shaped chromosome was the *X*, or the *Y*, for, as had been shown by Sturtevant ([12]), both the *X*- and the *Y*-chromosomes in *Drosophila simulans* have a similar rod-like shape and differ only in size (the *Y*-chromosome is about two-thirds of the *X*-chromosome in size).

Further studies to be undertaken in the course of further experiments with the attached *X*-chromosomes in *Drosophila simulans* will enable us to settle the fact in question.

Institute of Genetics,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
31. X. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] K. B. Bridges. Journ. Exp. Zool., vol. 15, No 4, 1913. [2] K. B. Bridges. Genetics, vol. 1, 1—52, 107—163, 1916. [3] S. R. Safir. Genetics, vol. 5, 459—487, 1920. [4] A. H. Sturtevant. Genetics, vol. 6, 179—207, 1921. [5] L. V. Morgan. Biol. Bull., vol. XLII, No 6, 267—274, 1922. [6] E. G. Anderson. Genetics, vol. 10, 403—417, 1925. [7] A. H. Sturtevant. Carn. Instit. Washingt., pub. No 421. 61—81, 1931. [8] J. W. Mavor. Science, 55, 295—297, 1922; 57, 503—504, 1923. [9] E. G. Anderson. Papers of the Michig. Acad. Sci., Arts and letters, vol. IV, 523—525, 1924. [10] H. J. Muller. Proc. of the 5th Intern. Gen. Congress, Supplement band of the ZS. induct. Abstamm. u. Vererbungslehre, Sup. Bd. I, 234—260, 1928. [11] J. Kerkis. Genetics, vol. 16, 212—224, 1931. [12] A. H. Sturtevant. Carn. Instit. Washingt., pub. No 399, 1—62, 1929.

ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

Э. АСРАТЯН

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ УСЛОВНОГО РАЗДРАЖИТЕЛЯ И ВЕЛИЧИНОЙ УСЛОВНОГО РЕФЛЕКСА

(*Представлено академиком И. П. Павловым 24 XI 1934*)

В литературе были старые и новые данные и высказывания о том, что будто бы длительность действия условного раздражителя не имеет

* For the cytological examination only female larvae were taken. They may be easily distinguished from the male larvae, their gonads greatly differing in size from the male gonads. See the work of Kerkis ([11]).

существенного значение для величины условного рефлекса, и что в этом деле решающим является только начало действия раздражителя (старые наблюдения Орбели и Добровольского, новые специальные исследования Купалова и Лукова, наблюдения Беритова).

Принципиальное значение затронутой проблемы, явное несоответствие этих данных и выводов с основными данными и принципами современной физиологии нервной системы (Павлов, Шеррингтон, Эдриан, Магнус и др.) а также некоторые, на мой взгляд, методические упущения исследователей проблемы побудили меня тоже заняться ее исследованием.

Мои критические замечания по поводу этих старых наблюдений и новых исследований свелись к следующему. Во-первых, в них сопоставлялись главным образом не полноценные, не законченные еще рефлексы, а только начальные, пусть даже существенные, части этих рефлексов; а во-вторых, при коротких применениях условного раздражителя они дали возможность проявляться последовательному действию раздражения, а при длительных применениях раздражителя они этого не делали. В результате получилось так: сравнивали рефлекс, который представлял собой эффект наличного действия и последействия раздражителя (полностью или частично), с рефлексом, который представлял лишь только результаты наличного действия этого же раздражителя. Мне показалось, что будет не совсем правильным на основании сопоставления таких данных делать решительные выводы о значении длительности действия раздражителя или о значении его начала и интенсивности для величины условного рефлекса.

Я экспериментировал над тремя собаками с пищевыми условными рефлексами и над тремя собаками с оборонительно-двигательными условными рефлексами. Особенно подробно исследовались пищевые слюнные рефлексы.

Две собаки с пищевыми условными рефлексами были сангвиниками, а одна — флегматик. У всех рефлексы были крепкими и сильными. Пробы делались со всеми раздражителями (звонок, свет, касалька, ритмический стук). Пробовались короткие (3—5 сек.), средние (10—20 сек.) и длинные (60—280 сек.) применения раздражителей, при этом всегда рефлексы регистрировались по десяти секундам и до полного их затухания. Для сопоставления, пробы на какой-нибудь один раздражитель делались на одном и том же порядковом месте в различных опытах. Такие специальные опыты чередовались с опытами обычного порядка, чтобы не осложнять картину. Так как, несмотря на все предпринятые мероприятия, с течением времени условные валовые рефлексы все же уменьшаются на один и тот же раздражитель на одном и том же порядковом месте применения и на одну и ту же длительность действия, то для сопоставления брались данные, полученные в близком отрезке времени.

В ряде опытов пробы на один и тот же раздражитель делались два и больше раз, при этом в промежутках этих проб пробуемый раздражитель несколько раз подкреплялся безусловным раздражителем с коротким совпадением.

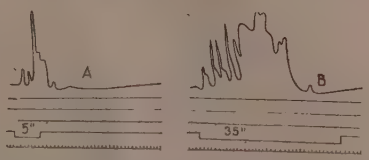
Полученный экспериментальный материал можно резюмировать следующим образом:

1) В известных пределах существует прямая, разумеется не арифметическая, зависимость между длительностью действия условного раздражителя и суммарной величиной условного слюнного рефлекса. Чем продолжительность действия больше, тем рефлекс длиннее и сильнее.

Например, у одной собаки звонок на первом порядковом месте давал: при 5-секундном действии 20 делений условного слюноотделения, при 20-секундном — 46 делений, при 210-секундном — 66 делений. Другая собака на звонок, при втором порядковом месте действия давала: 5-секундное действие — 16 делений, 20-секундное действие — $63^1/_2$ деление. Третья собака на стукалку при третьем порядковом месте действия давала: 5-секундное действие — $10^1/_2$ делений, 10-секундное действие — 36 делений, 20-секундное действие — 64 делений и 280-секундное действие — 128 делений.

2) Прямая зависимость между длительностью условного раздражителя и величиной условного эффекта еще ярче выступает в оборонительно-двигательных условных рефлексах, вероятно в силу слабой выраженности последействия в этих рефлексах (см. фиг.).

Я считаю, что полученный фактический материал по этим основным пунктам находится в полном соответствии с данными физиологии нервной системы. В известных границах существует известное соответствие между длительностью раздражения и величиной эффекта в нервном волокне. На этом категорически настаивает Эдриан. То же самое показано Шеррингтоном для спинальных рефлексов, где даже длительность так называемого after discharge находится в известной прямой зависимости от длительности раздражения. То же самое мы имеем в бульбарных рефлексах, уже не говоря о тонических рефлексах, где эта связь выступает очень четко.



Оборонительно-двигательные условные рефлексы на свет при 5-секундном (A) и 35-секундном (B) действии. Defence motor conditioned reflexes in response to light. A — 5 seconds, B — 35 seconds.

Дальнейшие подробности относятся только к слюнным условным рефлексам; на двигательных рефлексах я их специально не изучал еще.

3) Связь между величиной условного рефлекса и длительностью действия условного раздражителя яснее выступает в середине и в конце опыта, чем в его начале. Очевидно, это обусловливается состоянием пищевой возбудимости собаки в различных стадиях опыта.

4) Зависимость общей величины рефлекса от длительности действия раздражителя яснее выступает для сильных и средних раздражителей.

5) Очень часто валовой условный рефлекс от слабых раздражителей сильнее и длительнее, чем таковой от сильных раздражителей.

Факты этих последних двух пунктов я понимаю как результат более активного и быстрого вмешательства торможения при сильных раздражителях, чем при слабых (может быть при слабых раздражителях торможение вовсе не вмешивается). Что при сильных раздражителях законно ожидать более быстрого возникновения и более резкого вмешательства торможения, чем при слабых, то это подтверждается со стороны ряда феноменальных фактов из физиологии нервной системы, как то: знаменитый pessimum Введенского, reversal Шеррингтона и запредельное торможение акад. И. П. Павлова.

Физиологический институт
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
24 XI 1934.

ON THE PROBLEM OF THE RELATION BETWEEN THE DURATION OF THE CONDITIONED STIMULUS AND THE MAGNITUDE OF THE CONDITIONED REFLEX

By E. HASRATĬAN

(*Communicated by I. Pavlov, Member of the Academy, 24. XI. 1934*)

Both old and new data and opinions can be met with in literature to the effect that the duration of the action of the conditioned stimulus has no essential influence on the magnitude of the conditioned reflex and that the decisive factor in this respect is the beginning of the action of the stimulus (the old observations of Orbeli and Dobrovolskij, the new special investigations of Kupalov and Lukov, the observations of Beritov).

The theoretical importance of this problem, the evident unconformity of these data and conclusions with the main data and principles of modern physiology of the nervous system (Pavlov, Sherrington, Adrian, Magnus, and others), and also, as it appears to me, certain errors in the methods of the investigators of this problem have induced me to study it.

My critical observations on these old observations and new investigations consist in the following. First of all, they mainly dealt with perhaps the most important but nevertheless only the initial stage of these reflexes, that is, with incompleted reflexes. Secondly, when they presented conditioned stimuli of short duration, they allowed successive action of the stimulation to develop, but they did not allow this when they applied stimuli of long duration. Thus they compared a reflex which was the result both of the action and the after-action of a stimulus (entirely or in part) with a reflex which was the result of only the action of this stimulus. It appeared to me to be somewhat incorrect to draw final conclusions on the importance of the duration of the action of the stimulus or on the importance of its initial moment and intensity for the magnitude of the conditioned reflex on the basis of a comparison of such data.

I carried out some experiments on three dogs with food conditioned reflexes and on three dogs with defence motor conditioned reflexes. The salivary reflexes were investigated in particularly great detail.

Two of the dogs with food conditioned reflexes were of a sanguine temperament and one was phlegmatic. All of them showed distinct and strong reflexes. Tests were made with all the stimuli (bell, light, tactile, metronome). Short (3—5 seconds), medium (10—20 seconds), and long (60—280 seconds) presentations of the stimuli were tested, and in these tests the reflexes were always recorded every 10 seconds till their full extinction. For the sake of comparison, the tests of a certain given stimulus were made in one and the same place in the order of presentation in the different experiments. Such special experiments alternated with the usual experiments, so as not to complicate the general picture. Since, notwithstanding all the precautions taken, the conditioned reflexes to one and the same stimulus in one and the same serial number of presentation and of one and the same duration of action decreased with time, data obtained in a close interval of time were taken for comparison.

In a number of experiments tests to one and the same stimulus were repeated two and more times, and, moreover, in the intervals between

these tests the stimulus in question was several times reinforced by an unconditioned stimulus with a brief coincidence.

The data obtained may be summarized as follows:

1) Within certain limits there exists a direct (but of course not an arithmetic) dependence between the duration of the conditioned stimulus and the total magnitude of the conditioned salivary reflex. The greater the duration of the action, the longer and stronger the reflex.

So, for instance, in one of the dogs the action of the bell of a duration of 5 seconds in the first place of the order of presentation produced 20 divisions of conditioned salivation, of 20 seconds — 46 divisions, and of 210 seconds — 66 divisions. Another of the dogs in response to a bell in the second place of the order of presentation showed, when the duration of action was 5 seconds, 16 divisions, when 20 seconds — $63^1/_2$ divisions. The third dog in response to knocking in the third place of the order of presentation showed, when the duration was 5 seconds, $10^1/_2$ divisions, when 10 seconds — 36 divisions, when 20 seconds — 64 divisions, and when 280 seconds — 128 divisions.

2) The direct dependence between the duration of the conditioned stimulus and the magnitude of the conditioned effect is still more marked in the defence motor conditioned reflexes, probably in view of the feebly expressed after-effect in these reflexes (see the figure on p. 477).

I am of the opinion that the observational data with regard to these cardinal points are in full accordance with the facts of physiology of the nervous system. Within certain limits there exists a certain correlation between the duration of the stimulus and the magnitude of the effect in the nerve tissue, as Adrian claims. The same is demonstrated by Sherrington with regard to spinal reflexes, where even the duration of the so-called 'after discharge' is in a certain direct dependence upon the duration of the stimulus. The same is observed in bulbar reflexes, not to mention tonic reflexes, where this dependence is very clear.

The following details concern only salivary conditioned reflexes, for I have not yet studied them in motor reflexes.

3) The relationship between the magnitute of the conditioned reflex and the duration of the conditioned stimulus appears clearer in the middle and the end of the experiment than in its beginning. This seems to depend on the sensitiveness of the dog to food in the different stages of the experiment.

4) The dependence of the total magnitude of the reflex upon the duration of the action of the stimulus appears more distinctly in the case of strong and medium stimuli than in that of weak ones.

5) Very often the total conditioned reflex to weak stimuli is stronger and more prolonged than the one to strong stimuli.

I explain the facts of these two last paragraphs as the result of a more active and rapid interference of inhibition in the case of strong stimuli than in that of weak ones (perhaps inhibition does not interfere at all in the case of weak stimuli). The fact that in the case of strong stimuli we must expect a more rapid appearance and a sharper interference of inhibition than in the case of weak stimuli, is substantiated by a number of phenomena of the physiology of the nervous system, as, for instance, the famous 'pessimum' of Vvedenskij, Sherrington's 'reversal', and Pavlov's super-limit inhibition.

Physiological Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
24. XI. 1934.

В. А. НОВИКОВ

К ВОПРОСУ О МОРОЗОУСТОЙЧИВОСТИ ОТАВЫ СОРТОВ ЛЮЦЕРНЫ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 20 X 1934)

Весной каждого года в условиях Ташкентской центральной селекционной станции СредазНИХИ различные сорта люцерны в той или иной степени страдают от заморозков. Среди сортов люцерны наблюдается примерно следующий ряд устойчивости: очень стойкие, не страдающие от весенних заморозков — туркестанские люцерны — Ферганская, Чимбайская и другие разновидности туркестанских люцерн; также очень стойкая Арабская люцерна № 47, акклиматизированная в течение большого числа лет на Центральной селекционной станции и, возможно, скрещивавшаяся естественным порядком с местными люцернами. Менее стойкая люцерна Австралийская и очень мало стойкая люцерна Месопотамская, страдающая от весенних заморозков каждый год.

Повреждение от заморозков у неустойчивых люцерн представляет отличную от повреждения растений других групп картину. А именно, повреждается стебель, и совершенно не страдают листья. Убитый морозом стебель хотя, иногда, и в состоянии обеспечить проведение воды к вновь вырастающим частям, но не в состоянии удержать куст в прямостоячем положении. Чаще всего убитый морозом стебель, быстро высыхая, приводит к гибели всей надземной части растения, которая ветром легко отрывается от корневой шейки. Урожай укосной массы в этом случае иногда составляет не более 30—40% от неповрежденного.

Моменту наступления заморозков в ташкентских условиях предшествует довольно длительный период с закаливающими температурами. Период пониженных температур продолжается около месяца, тогда как по Пелтиеру и Тисдалю (Peltier and Tysdal, 1932) двухнедельный период пониженных температур вполне достаточен для надлежащего закаливания люцерны. Кроме того, за полторы — две декады до наступления мороза днем температура воздуха достигает 20—23° С, оставаясь ночью и утром довольно низкой, в среднем 5—7° С. Это чередование теплого дня с холодной ночью благоприятно отражается на прохождении закаливающих процессов в растениях (Harvey, 1930), а по исследованиям Тисдаля (1933) чередование теплого периода дня с пониженной температурой ночи особенно благоприятно для прохождения закаливающих процессов у люцерны.

Наконец третьим фактором, также способствующим прохождению закаливающих процессов весной и осенью в условиях Ташкента, является короткий день.

Короткий день, согласно исследованию Найтингаля (Nightingale, 1923), сам по себе приводит к изменению химического содержимого растительных тканей. А именно, в этом случае в растении накопляется большое количество растворимого азота. Увеличение в тканях растворимого азота характерно при прохождении в растении закаливающих процессов при пониженной температуре (Harvey, 1918). Степень увеличения растворимого азота при пониженной температуре отвечает у озимых пшениц степени зимостойкости (Janssen, 1929). Следовательно, можно

ожидать, что растения, растущие на коротком дне, будут более стойкими к морозу, чем растения, растущие на длинном дне.

Это действительно и было доказано Мошковым (1932) для некоторых древесных пород и Тисдалем (1933) для различных сортов люцерны.

К сказанному выше надо добавить, что в осенний период, когда люцерна страдает от заморозков в том же порядке и с тем же характером повреждений как и весной, почва обычно в той или иной степени иссушена. Произрастание растений при недостаточной увлажненности почвы, также как и при пониженной температуре, приводит к закаливанию растений. Это с момента исследований Роза (Rosa, 1921) неоднократно подтверждалось Клагесом (Klages, 1926), Мартином (Martin, 1927), Новиковым (1930) и другими исследователями на пшеницах и наконец также Тисдалем (1933) на различных люцернах.

Итак в условиях Ташкента к наступлению заморозков сорта люцерны обычно имеют возможность выявить свои потенциальные стойкости против мороза.

Стойкость растения против мороза будет определяться величиной закаленности, приобретенной растением в данном комплексе закаливающих условий.

Степень закаленности может быть измерена глубиной тех химических превращений в тканях растений, которые обычно происходят в растениях при закаливании. Эти изменения прежде всего характерны по накоплению в тканях сахаров (Lidforss, 1896), играющих в клетке защитную против вымерзания роль (Максимов, 1913).

Динамика сахаристого защитного баланса в растениях озимых пшениц в течение зимы соответствует их стойкости (Рихтер, 1927). Шведский селекционер Акерман (Åkerman, 1927) по величине накопления сахара в тканях растений при закаливании строит даже всю селекцию озимых пшениц на холодостойкость.

Это — с одной стороны, а с другой — сам характер повреждения люцерны весенними и осенними заморозками (убиваются стебли и не повреждаются листья, где формируется база защитных веществ — сахаров) заставляет в диагностике морозоустойчивости люцерновой отавы подойти со стороны учета распределения сахаров по различным органам.

Результаты этих определений и сообщаются в настоящей статье.

Для анализов были взяты образцы стеблей и листьев следующих сортов люцерны: 1) Ферганская № 33,* 2) Чимбайская № 1694, 3) Арабская № 47, 4) Австралийская № 3359 и 5) Месопотамская № 4614. Эти сорта люцерны были высеяны на питомнике Сектора люцерны Ташкентской центральной селекционной станции осенью 1933 г. Сбор образцов был произведен 4 апреля 1934 г., на третий день после заморозка. Мороз продолжался с вечера 30 марта до 13 часов 1 апреля с минимумом температуры на поверхности почвы 1 апреля в 7 часов утра — 4.9° С.

Действие мороза на указанные сорта сказалось обычным порядком: были сильно повреждены стебли Месопотамской люцерны, слабо — Австралийской и совершенно неповрежденными остались Ферганская, Чимбайская и Арабская люцерны.

Для образцов у каждого сорта срезалась надземная масса 10—15 растений, на 3—4 см от поверхности почвы. Срезанные растения приносились в лабораторию и здесь разделялись в каждом сорте на листья и

* №№ по каталогу Сектора люцерны Центральной селекционной станции СредазНИХИ.

стебли, затем образцы убивались сухим жаром в течение 15 минут при 100° С и досушивались при 55° С. Высушенный материал тонко размалывался и просеивался через 0.5 мм сито. В приготовленных образцах микрометодом Гагедорн-Йенсена (1923) определялись моносахара типа глюкозы и дисахара типа сахарозы. Результаты анализов вместе с отметкой стойкости на основании полевых наблюдений Сектора люцерны сведены в нижеследующей таблице.

Содержание сахаров в листьях и стеблях различных сортов люцерны и их относительная морозостойкость по наблюдениям в поле*

Sugar Content of Leaves and Stems of Different Alfalfa Varieties and their Relative Hardiness according to Field Observations*

Сорта люцерны Alfalfa varieties		Моносахара в % на сухое вещество Monosaccharides in percentage of dry weight	Дисахара в % на сухое вещество Disaccharides in percentage of dry weight	Сумма сахаров Total quantity of sugars	Морозостойкость по полевым наблюдениям Hardiness according to field observations
1. Арабская 47 Arabian 47	Листья Leaves	5.9	3.29	9.19	Очень стойкая Very hardy
	Стебли Stems	9.10	6.31	15.41	
2. Ферганская 33 Ferghana 33	Листья Leaves	3.98	0.33	4.31	Очень стойкая Very hardy
	Стебли Stems	6.96	7.86	14.82	
3. Чимбайская 1694 Chimbai 1694	Листья Leaves	5.38	—	5.38	Очень стойкая Very hardy
	Стебли Stems	6.12	4.69	10.81	
4. Австралийская 3359 Australian 3359	Листья Leaves	3.60	—	3.60	Менее стойкая, иногда повреждается от весенних и летних заморозков
	Стебли Stems	5.37	2.03	7.40	Less hardy. Sometimes injured by spring and autumn frosts
5. Месопотамская 4614 Mesopotamian 4614	Листья Leaves	11.88	—	11.88	Очень нестойкая, повреждается каждый год
	Стебли Stems	4.43	—	4.43	Injured every year

Из этой таблицы видно, что сорта люцерны — Арабская, Ферганская, Чимбайская и Австралийская содержат мало сахара в листьях и много в стеблях. По величине содержания суммы сахаров в стеблях первое место занимает Арабская люцерна (15.41 % на сухое вещество), второе — Ферганская (14.82 %), третье — Чимбайская (10.81 %) и четвертое —

* Анализы проведены сотрудником лаборатории М. А. Ермошенко.
* The analyses were performed by laboratory assistant M. Ermošenko.

Австралийская (7.40%). Месопотамская люцерна, мало стойкая в отличие от всех других сортов люцерны, содержит много сахара в листьях (11.88%) и очень мало в стеблях (всего только 4.43%), занимая в ряде испытанных люцерн самое последнее — пятое место.

Исследования Рихтера (1927) выявили интересную особенность динамики в узлах кущения озимых пшениц в зимнее время, заключающуюся в том, что при последующем снижении температуры дисахара переводятся в моносахара, увеличивая тем самым мольность защитного актива, так как, по теории защитных против вымерзания веществ, защитная сила вещества возрастает с увеличением числа молекул его в растворе (Максимов, 1913). Дисахара, являясь сами по себе защитными веществами, могут при расщеплении почти в два раза увеличить защитный актив, являясь своего рода защитным резервом. Рассматривая данные таблицы с точки зрения наличия защитного резерва, имеем следующее: Месопотамская, Австралийская и Чимбайская люцерны не содержат дисахоров в листьях, Арабская содержит 3.29% и Ферганская — 0.33%.

В стеблях Месопотамская люцерна также не содержит дисахаров, Австралийская содержит 2.03%, Чимбайская 4.69%, Арабская 6.31% и Ферганская 7.86%. Суммируя наличие сахаров с тем резервом, который может быть выявлен при расщеплении дисахаров, увеличивая этим мольность защитного актива, будем иметь следующий ряд. Первое место — Ферганская и Арабская люцерны, второе — Чимбайская, третье — Австралийская и четвертое — Месопотамская. Если принять, согласно с исследованиями Рихтера (1927), что величина мольного защитного актива отвечает величине морозоустойчивости растения, то будем иметь этот же ряд и в отношении стойкости различных сортов люцерны против мороза. В отношении Месопотамской и Астралийской люцерн это утверждение бесспорно и согласно с полевыми наблюдениями Сектора люцерны Ташкентской центральной селекционной станции. В отношении же остальных трех сортов нельзя сделать определенного заключения ни за, ни против, так как в условиях Ташкента редко бывают заморозки настолько глубокие, чтобы проявить различное отношение этих люцерн к морозу.

Лаборатория физиологии
Центральной селекционной станции
Среднеазиатского НИХИ.
Ташкент.

Поступило
20 X 1934.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE PROBLEM OF HARDINESS OF SEEDLINGS OF ALFALFA VARIETIES

By V. NOVIKOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 20. X. 1934*)

Every spring under the conditions prevailing at the Tashkent Central Plant-Breeding Station of the Central Asia Cotton Institute the different varieties of alfalfa suffer in different degrees from night frosts. The following approximate order in hardiness is observed among alfalfa varieties: very hardy varieties indifferent to spring frosts—the Turkestan alfalfas—Ferghana, Chimbai, and other Turkestan varieties; the Arabian alfalfa No 47, which has been acclimatized for many years at the Central Plant-Breeding Station and which has possibly become crossed with the local alfalfas, is also very

hardy. The Australian alfalfa is less hardy, while the Mesopotamian one is of very low hardiness and suffers every year from spring frosts.

The injury suffered by alfalfas due to spring frosts differs from that of other plant groups, for the stem is injured while the leaves do not suffer at all. The frost-bitten stem, although sometimes still capable of conducting water to the growing parts, is not able to uphold the bush in a vertical position. The frost-bitten stem usually quickly dries and entails the death of the whole overground part ot the plant, which is then easily broken off by the wind from the root crown. In such a case the yield is sometimes not more than 30 to 40 per cent of that of uninjured plants.

In Tashkent the onset of night frosts is preceded by a relatively long period of hardening temperatures. The period of low temperatures continues for about a month, while according to Peltier and Tysdal (1932) a period of two weeks of low temperatures is amply sufficient for a proper hardening of alfalfa. Besides, during 15 to 20 days before the onset of frost, the day temperature of the air reaches 20—23° C, while at night and in the morning it is comparatively low, on the average from 5 to 7° C. This alternating of warm daytime and cold night is favourable for the hardening processes in the plants (Harvey, 1930), while according to Tysdal's investigations (1933) the alternating of warm daytime with low night temperature is especially favourable for the hardening processes in alfalfa.

Lastly, the third factor favouring these processes during spring and winter under Tashkent conditions is the short duration of day. Short day, according to Nightingale's investigations (1923), leads to a change in the chemical composition of vegetable tissues, namely, a large amount of soluble nitrogen accumulates in the plants. An increase in soluble nitrogen in the tissues is characteristic of plants undergoing a process of hardening at low temperatures (Harvey, 1918). The degree of increase in soluble nitrogen at low temperatures corresponds in winter wheats to the degree of hardiness (Janssen 1929). It is consequently possible to expect that plants cultivated under conditions of short day will be hardier than those cultivated under conditions of a long day.

This was actually proved by Moškov (1932) for some species of trees and by Tysdal (1933) for different varieties of alfalfas.

It should also be noted that in autumn, when alfalfa suffers from night frosts in the same way as it does in spring, the soil is usually desiccated to a greater or less degree. The development of plants under conditions of insufficient soil moisture content leads to the same hardening of the plant as do low temperatures. This has been repeatedly confirmed since Rosa's investigations (1921) by Klages (1926), Martin (1927), Novikov (1930), and other investigators on wheat, and lastly by Tysdal (1933) on various alfalfas.

Thus, under Tashkent conditions, by the time of the first night frosts, the alfalfa varieties are usually able to manifest their potential hardiness.

The hardiness of a plant is determined by the degree of hardening acquired by the plant under the existing complex of hardening conditions.

This degree of hardening may be measured by the depth of those chemical changes in the plants tissues, which usually occur in plants during their hardening. These changes are first of all characterized by an accumulation of sugars (Lidforss, 1896), which protect the cell against freezing (Maximov, 1913).

The dynamics of the sugar protective balance in winter wheats during the winter months correspond to their hardiness (Richter, 1927). The swedish plant breeder Åkerman (1927) bases all his work on the amount of sugar accumulated in the tissues of the plants during hardening.

On the other hand, the very character of the injuries suffered by alfalfa from spring and autumn night frosts (the stems are killed, while the leaves, wherein the base of the protective sugar substances is formed, remain intact), induces one to approach the diagnosis of the hardiness of alfalfa from the standpoint of distribution of sugars in the different organs.

The results of such determinations are the subject of the present paper.

Specimens of the stems and leaves of the following alfalfa varieties were taken for analyses: 1) Ferghana No 33,* 2) Chimbai No 1694, 3) Arabian No 47, 4) Australian No 3359 and Mesopotamian No 4614. These alfalfa varieties were sown in autumn, 1933, on the plot of the Alfalfa Division of the Tashkent Central Plant-Breeding Station.

The specimens were collected on April 4, 1934, on the third day after spring frosts. The frost lasted from the evening of March 30 till 1 p. m., April 1. The minimum temperature at ground level was —4.9° C at 7 a. m., April 1. The frost had the usual effect on the above varieties: the stems of the Mesopotamian alfalfa sustained considerable injury, the Australian—less, and the Ferghana, Chimbai, and Arabian alfalfas remained quite intact.

For samples the overground mass of 10 to 15 plants of each variety were cut off about 3 or 4 cm above the level of the ground. These plants were taken to the laboratory, where the leaves and stems of each variety were separated, killed by dry heat during 15 minutes at 100° C, and then disiccation was continued at 55° C. The dried material was finely ground and passed through a 0.5 mm sieve. In the samples prepared, the monosaccharides of glucose type and disaccharides of the sucrose type were determined according to Hagedorn-Jensen's micromethod (1923). The results of these analyses together with field observations of the Alfalfa Division on hardiness are summarized in the above table (p. 482).

This table shows that the Arabian, Ferghana, Chimbai, and Australian varieties contain little sugar in their leaves and much in their stems. As regards total sugar content, the Arabian alfalfa occupies the first place (15.41% of dry weight), the Ferghana variety — the second (14.82%), the Chimbai — the third (10.81), and the Australian — the fourth (7.04%). The Mesopotamian alfalfa, which is the reverse to hardy and, unlike all the other varieties, contains much sugar in its leaves, namely 11.88%, and very little in its stems, namely 4.43%, occupies the last place.

The investigations of Richter (1927) have disclosed an interesting feature in the dynamics of the centres of tillering in winter wheats during the winter season consisting in the fact that with the ensuing fall of temperature the disaccharides are transformed into monosaccharides, thereby increasing the quantity of molecules in the protective substances, for, according to the theory of substances protecting against freezing, the protective powers of a substance increase with an increase in the quantity of its molecules in solution (Maximov, 1913). Disaccharides, being by themselves protective substances, can on their splitting almost double the total amount of protective substances, thus acting as a protective reserve. Studying the above table

* The Nos are those of the Catalogue of the Alfalfa Division of the Central Plant Breeding Station of the Central Asia Cotton Institute.

from the standpoint of the existence of a protective reserve, we come to the following conclusions. The Mesopotamian, Australian, and Chimbai alfalfas contain no disaccharides in their leaves, the Arabian contains 3.29%, and the Ferghana — 0.33%. The Mesopotamian alfalfa also has no disaccharides in its stems, the Australian contains 2.03%, the Chimbai — 4.69%, the Arabian — 6.31%, and the Ferghana — 7.86%. Adding up the total amount of sugar and the reserve that can be liberated by the splitting of the disaccharides, increasing the quantity of molecules in the protective substances, we have the following order: the first place belongs to the Ferghana and Arabian alfalfas, the second — to the Chimbai variety, the third to the Australian, and the fourth — to the Mesopotamian. If we assume, in accordance with Richter's investigations (1927), that the amount of the protective substances corresponds to the degree of hardiness, the same order holds as regards the hardiness of different alfalfa varieties. This assumption is unquestionable with regards to the Mesopotamian and Australian alfalfas and accords with the field observations of the Alfalfa Division of the Tashkent Central Plant Breeding Station. As for the other three varieties, it is impossible to draw any definite conclusions, as the spring frosts in Tashkent are rarely strong enough to call forth different responses of these varieties to frost.

Laboratory of Physiology, Central Plant Breeding Station of the Central Asia Cotton Institute. Tashkent.

Received 20. X. 1934.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. А. РУБИН и Л. И. НАУМОВА

АКТИВНОСТЬ ЭНЗИМОВ КАК ПРИЗНАК СОРТА*

(Представлено академиком А. А. Рихтером 5 IX 1934)

В связи с той огромной ролью, которую играют ферменты в подавляющей массе процессов, протекающих в живой клетке, — заслуживает большого внимания попытка установить непосредственную связь между продуктивностью растения и активностью его ферментативного аппарата. Констатирование этой связи в сильной степени упростило бы задачу физиологической характеристики сортов культурных растений, весьма облегчило бы работу по качественной селекции.

Выдвигаемая проблема заключает в себе еще много неразрешенных и неясных вопросов, тем не менее Институт овощного хозяйства уже с мая 1932 года начал работу в указанном направлении, причем первые наши исследования ограничиваются сопоставлением ферментативной активности и скороспелости.

Литературные указания по трактуемой проблеме весьма немногочисленны. Сюда должны быть отнесены работы Прокопенко [1], Пронина [2], Н. Н. Иванова [3], Клинковского [4], Немец и Дюшон [5], Лишкевич [6,7], Граканин [8]. Вильморен [9].

* Работа Института в указанном направлении была начата в 1932 г. Полученные материалы сведены в статье Н. Красинского и Л. И. Наумовой „Энзимы овощных культур и сортодиагностика на скороспелость" (будет напечатана в сборнике ВНИИОХ)

Работа 1933 г. была начата под руководством Н. Красинского и продолжалась и проводится в настоящее время под руководством Б. А. Рубина.

Названные авторы констатировали связь между активностью ферментов, главным образом каталазы, и происхождением семян, возрастом и их всхожестью.

Объекты исследования и методика

В качестве объектов исследования служили два сорта редьки: Эрфуртская — ранний сорт, Грайворонская — поздний; два сорта редиса: круглый розовый с белым кончиком — ранний сорт и Московский парниковый — поздний сорт. Исследовались также четыре сорта капусты: „номер первый“ и „Вальватьевка“ — ранние сорта, „Амагер“ и „Московская поздняя“ — поздние.

Проба составлялась из 50 растений, растиралась в ступке без песка и настаивалась с водой в течение двух часов. Исследованию подвергалась суспензия.

Определение каталазы проводилось по методу Баха и Опарина, сахаразы и амилазы по Эйлеру. Для каждой пробы брались две параллельные навески, в каждой из них для каждого фермента проводились два определения. Таким образом, все приводимые цифры представляют собой среднее из четырех определений.

В табл. 1 приведены полученные нами данные по редису. Активность ферментов дана в относительных величинах (содержание фермента в позднем сорте принято за 100, а содержание в раннем сорте исчислено в % к позднему).

За очень немногими исключениями, мы имеем в раннем сорте редиса большую активность всех трех ферментов, причем это положение справедливо как для корнеплода, так и для листьев растения. Наиболее постоянное преобладание активности констатировано для каталазы.

В стадии рыночной спелости корнеплоды у раннего сорта оказались по каталазе вдвое богаче позднего. Разница значительно уменьшается к началу выбрасывания стрелки и затем вновь повышается. Важно, что уже при появлении 3-го листа, еще до начала образования корнеплода, активность каталазы в листьях может как бы служить хорошим индикатором на скороспелость, так как разница в 18% является вполне достоверной.

Крайне интересными являются данные по сахаразе. В отличие от каталазы, здесь незаметно преимущество у раннего сорта в течение первых декад вегетации (наоборот, для 2-го срока наблюдений установлено даже значительное преобладание активности фермента у позднего сорта). Но уже начиная со стадии рыночной спелости мы имеем все большее и большее преобладание активности сахаразы у раннего сорта, которое достигает почти 50%.

В отношении показателей амилазы сорта оказались наиболее близкими и имели в среднем за все время наблюдений примерно равное количество этого фермента.

По мере развития вегетационного периода изменяется и абсолютная активность ферментов, причем для разных случаев различными оказываются даже направления изменений.

Так, для каталазы отмечается постепенный рост ее активности, и максимум последней достигается для стадии полного выхода в стрелку.

Для сахаразы мы наблюдали значительное падение активности к концу вегетации, в особенности сильное для позднего сорта. Что касается листьев, то в них активность сахаразы остается, примерно, на

Таблица 1—Tabelle 1

Дата анализа Datum der Analyse	Стадии развития растений Stadium der Entwicklung der Pflanze	Вес растения Gewicht der Pflanze				Активность каталазы Aktivität d. Katalase		Активность амилазы Aktivität d. Amylase		Активность сахаразы Aktivität der Sacharase	
		Корнеплод Wurzelfrucht		Листья Blätter		Ранний сорт в % к позднему Frühsorte prozentual zur Spätsorte		Ранний сорт в % к позднему Frühsorte prozentual zur Spätsorte		Ранний сорт в % к позднему Frühsorte prozentual zur Spätsorte	
		Ранн. сорт Frühsorte	Поздн. сорт Spätsorte	Ранн. сорт Frühsorte	Поздн. сорт Spätsorte	Корнеплод Wurzelfrucht	Листья Blätter	Корнеплод Wurzelfrucht	Листья Blätter	Корнеплод Wurzelfrucht	Листья Blätter
12 VII	Появление 3-го листа . . . Erscheinen des 3-ten Blattes	—	—	0.8	1.3	—	118.0	—	109.6	—	102
31 VII	Образование корнеплодов Bildung d. Wurzelfrucht	4	6.2	4.3	10.0	148.8	102.4	100.0	100.0	62.6	100
14 VIII	Рыночная спелость . . . . Marktreife	10.4	14.0	2.8	14.8	195.9	102.4	90.5	104.7	109.2	110
28 VIII	Начало образования стрелки. Beginn der Nadelbindung	13.0	18.0	8.2	21.4	116.7	104.3	103.3	93.9	135	98
2 IX	Полный выход в стрелку . . Kompletter Nadelausbruch	31.5	67.7	11	22.5	125.1	115.0	108.7	98.0	144	112

одном уровне в течение всего периода наблюдений. По амилазе имеем некоторое повышение активности в корнеплоде и столь же небольшое для листьев.

Цифры по амилазе являются наиболее стабильными, наименее динамичными. Это обстоятельство должно быть, с нашей точки зрения, связано с той подчиненной ролью, которую играет в редисе крахмал и его превращения.

В редьке нами изучалась лишь активность каталазы, данные по которой представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Tabelle 2

Активность каталазы в раннем сорте редьки в процентах к позднему
Die Aktivität der Katalase in der Frühsorte des Rettichs, prozentual zur Spätsorte

День анализа Tag der Analyse	Возраст в днях Alter in Tagen berechnet	Корнеплод Wurzelfrucht	Листья Blätter
22 VII	20	—	120.7
31 VII	29	118.0	107.7
13 VIII	112	301.4	117.3
26 VIII	55	418.2	134.2
29 IX	99	169.5	122.9

Преобладание в активности каталазы достигает у раннего сорта колоссальных величин. Как и в случае редиса, листья раннего сорта уже в 20-дневном возрасте содержат каталазы на 20% больше, чем у позднего и могут служить в этом смысле прекрасным индикатором.

Исключительных размеров достигает активность каталазы в корнях ранней редьки, составляя величину в 3—4 раза большую, чем у позднего.

Проведенные определения каталазы в капусте не дали столь ясно выраженных различий между сортами, как в случае редиса и редьки. Так как определения проводились лишь на очень молодых растениях (стадия 3 и 6 листа) а также в связи с тем, что кроме каталазы никакие другие ферменты не определялись, мы не считаем эти данные окончательными.

На основании полученных нами предварительных данных намечается определенная связь между энергией развития растений и активностью некоторых ферментов и в особенности каталазы. Трудно утверждать, что энергия жизненного процесса непосредственно связана с активностью этого фермента и зависит от него. Но то, что показатели каталазы хорошо коррелируют с общим жизненным тонусом растения — это положение окажется, повидимому, верным и впредь. Подтверждение его будет иметь весьма крупное и теоретическое и практическое значение.

Всесоюзный научно-
исследовательский институт
овощного хозяйства.
Москва.

Поступило
25 VIII 1934.

DIE AKTIVITÄT DER ENZYME ALS KENNZEICHEN DER SORTE*

Von B. RUBIN und L. NAUMOVA

(*Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 5. IX. 1934*)

Im Zusammenhang mit der ungemein wichtigen Rolle, welche den Fermenten in der überwältigend grossen Masse der in der lebenden Zelle vorsichgehenden Prozesse zukommt, — ist der Versuch, einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Produktivität der Pflanze und ihrem fermentativen Apparate festzustellen — äusserst beachtenswert. Das Konstatieren dieses Zusammenhanges würde in hohem Grade die Aufgabe der physiologischen Charakteristik von Kulturpflanzensorten vereinfachen und das Werk der qualitativen Selektion bedeutend erleichtern.

Das aufgestellte Problem enthält noch viel ungelöste und unaufgeklärte Fragen, nichtdestoweniger hat das Institut für Gemüsewirtschaft schon vom Jahre 1932 an seine Arbeit in besagter Richtung begonnen, wobei unsere ersten Untersuchungen sich auf die vergleichende Zusammenstellung der fermentativen Aktivität mit der Frühreife beschränkten.

Die literarischen Hinweise über das zu behandelnde Problem sind nicht zahlreich. Zu ihnen gehören die Arbeiten von: Prokopenko ([1]), Pronin ([2]), N. Ivanov ([3]), Klinkovskij ([4]), Nemec u. Duchon ([5]), Liškevič ([6, 7]), Gracanin ([8]), Vilmorin ([9]).

Die erwähnten Verfasser haben den Zusammenhang zwischen der Aktivität der Fermente — hauptsächlich der Katalase — und dem Ursprung, Alter und Keimfähigkeit der Samen festgestellt.

Untersuchungsobjekte und Methodik

Als Gegenstand der Untersuchung dienten zwei Rettichsorten: die Erfurter — Frühsorte, die Graivoroner (Distrikt Kursk) — Spätsorte; zwei Sorten Radieschen: die runde, rosafarbene, mit weisser Spitze — Frühsorte und das Moskauer Mistbeetradieschen — Spätsorte. Der Untersuchung wurden ebenfalls 4 Kolhsorten unterzogen: „Nummer 1“ und „Walwatjevka“ — Frühsorten, „Amager“ und die „Moskauer Spätsorte“ — Spätsorten.

Die Probe wurde aus 50 Pflanzen zusammengestellt, in einem Mörser ohne Sand zerrieben und im Laufe von 2 Stunden mit Wasser infundiert. Die Untersuchung wurde an der Emulsion vorgenommen.

Die Bestimmung der Katalase wurde nach der Methode von Bach und Oparin durchgeführt; die Bestimmung der Saccharase und der Amylase — nach Euler. Für jede Probe wurden zwei parallele Einwagen genommen; in beiden Fällen wurden für jedes Ferment zwei Bestimmungen durchgeführt. Auf diese Weise stellen alle angeführten Zahlen das aus vier Bestimmungen gezogene Mittel dar.

* Die Arbeit des Instituts in der obenangegebenen Richtung wurde im Jahre 1932 begonnen. Das erhaltene Material ist im Aufsatz von N. Krasinskij und Naumova: „Die Enzyme der Gemüsekulturen und die Sortendiagnostik auf Frühreife“ zusammengestellt worden (das Manuskript wird in einem Sammelband des wissenschaftlichen Forschungsinstituts für Gemüsewirtschaft veröffentlicht werden). Die Arbeit wurde im Jahre 1933 unter Leitung von N. Krasinskij begonnen. Fortgesetzt und derzeit fortgeführt wird sie unter Leitung von A. Rubin.

In Tabelle 1 (S. 488) sind die von uns an Radieschen erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die Aktivität des Fermente ist in Verhältniszahlen wiedergegeben (der Gehalt des Ferments in der Spätsorte ist mit 100 angenommen, und der Gehalt desselben in der Frühsorte prozentual inbezug auf die Spätsorte berechnet).

Mit höchst seltenen Ausnahmen sehen wir an der Frühsorte der Radieschen eine bedeutende Aktivität von allen 3 Fermenten, und zwar bezieht sich diese Behauptung wie auf die Wurzelfrucht, als auch auf die Blätter der Pflanze. Das grösste permanente Vorwiegen der Aktivität ist inbezug auf die Katalase festgestellt worden.

Im Stadium der Marktreife erwiesen sich die Wurzelfrüchte der Frühsorte doppelt reich an Katalase im Gegensatz zur Spätsorte. Dieser Unterschied verringert sich in bedeutendem Masse zum Beginn der Nadelbildung und nimmt späterhin wieder zu. Sehr bedeutsam ist die Tatsache, dass bereits zur Zeit des Erscheinens des 3-ten Blattes, noch vor Beginn der Wurzelfruchtbildung, die Aktivität der Katalase in den Blättern gleichsam als genauer Indikator der Frühreife dienen kann, da der Unterschied von 18% als vollkommen richtig angenommen werden kann.

Ungemein interessant sind die Ergebnisse bezüglich der Saccharase. Im Gegensatz zur Katalase, tritt hier das Vorherrschen bei der Frühsorte im Laufe der ersten Dekaden der Vegetationsperiode nicht hervor (es ist im Gegenteil sogar ein bedeutendes Vorwiegen der Fermentaktivität bei der Spätsorte während der zweiten Beobachtungsperiode festgestellt worden). Jedoch bereits vom Beginn des Stadiums der Marktreife an sehen wir ein stets steigendes Vorwiegen der Aktivität der Saccharase bei der Frühsorte, die beinahe 50% erreicht.

Inbezug auf die Saccharase haben wir eine beträchtliche Abnahme der Aktivität, die sich besonders stark bei der Spätsorte ausprägt, gegen Abschluss der Vegetation beobachtet.

Was die Blätter anbetrifft, so verbleibt die Aktivität der Saccharase ungefähr auf demselben Niveau während der ganzen Beobachtungsperiode. An der Amylase vermerken wir eine gewisse Steigerung der Aktivität der Wurzelfrüchte und eine ebenso geringfügige in den Blättern.

Die Zahlen für Amylase erweisen sich als am meisten stabil und am wenigsten dynamisch. Dieser Umstand muss unserer Meinung nach, mit der untergeordneten Rolle, welche die Stärke und ihre Verwandlungen im Radieschen spielen, zusammenhängen.

Am Rettich haben wir blos die Aktivität der Katalase erforscht. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt (S. 489).

Das Überwiegen der Aktivität der Katalase erreicht bei der Frühsorte riesige Dimensionen. Gleich wie im Radieschenfalle enthalten die Blätter der Frühsorte bereits in ihrem 29-tägigem Alter an Katalase 20% mehr als diejenigen der Spätsorte und können in diesem Sinne als ausgezeichnete Indikatoren dienen. Eine exclusive Höhe erreicht die Aktivität der Katalase in den Wurzeln des Frührettichs, indem sie diejenige des Spätrettichs 3—4 mal übertrifft.

Die durchgeführten Bestimmungen der Katalase im Kohl ergaben keinen so deutlich ausgesprochenen Unterschied zwischen den Sorten, wie dieses bei Radieschen und Rettich der Fall war. Da die Bestimmung blos an sehr jungen Pflanzen vorgenommen wurde (Stadium des 3-ten und 6-ten Blattes), und ausser der Katalase keinerlei andere Fermente bestimmt wurden, können wir besagte Forschungsergebnisse keineswegs für endgültig halten.

Auf Grund der von uns festgestellten vorläufigen Befunde, ist ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Energie der Pflanzenentwicklung und der Aktivität mancher Fermente, insbesondere der Katalase, anzunehmen. Es lässt sich nur schwer behaupten, dass die Energie des Lebensprozesses unmittelbar mit der Aktivität dieses Fermentes verbunden ist und von ihm abhängt. Aber die genaue Korrelation der Indikatoren der Katalase mit dem allgemeinen Lebenstonus der Pflanze ist eine Feststellung, die sich allem Anschein nach auch künftighin als richtig erweisen wird und deren Bestätigung von ausserordentlich wichtiger theoretischer und praktischer Bedeutung sein wird.

Forschungsinstitut für
Gemüsewirtschaft.
Moskau.

Eingegangen
d. 25. VIII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Н. Е. Прокопенко. Научно-агрономич. журн., 5—6, 1927. N. Prokopenko. Wissensch.-agron. ZS., 5—6, 1927. [2] Пронин. Научно-агрономич. журн., 7, 1928. Pronin. Wissensch.-agron. ZS., 7, 1928. [3] N. Ivanov. Biochem. ZS., 254, 1932. [4] Klinkovskij. Arbeiten aus d. Biolog. Reichanst. für Land- u. Forstwirtschaft, 20, 1932. [5] Nemec et Duchon. C. R., 174, 1921. [6] Н. Н. Иванов и Лишкевич. Труды бюро по прикладной ботанике, т. XXI, в. 4, 1928—1929. N. Ivanovu. Liškevič. Arbeiten des Bureau für angewandte Botanik, Bd. XXI, H. 4, 1928—1929. [7] Лишкевич. Ibidem, т. XXV, в. I, Liškevič. Ibidem, Bd. XXV, H. 1. [8] Gracanin. Biochem. ZS., 120, H. 1—3, 1927. [9] Vilmorin et Cazubon. C. R., 175, 1922.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. Е. ТРУПП

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИИ ВЕЩЕСТВ В ОВОЩАХ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ*

(Представлено академиком А. А. Рихтером 5 IX 1934)

Химические изменения, протекающие в овощах во время хранения, почти совершенно не изучены. Между тем вопрос этот представляет большой, как теоретический, так и практический, интерес, так как только на основе углубленного изучения состава овощей и его изменений во время хранения можно подойти к вопросу об управлении химическими процессами в период хранения, к выявлению и закреплению признаков высокой лежкости.

В своей работе мы стремились установить общий характер и направление биохимических процессов, протекающих в овощах во время хранения и выявить связь между превращением веществ и активностью отдельных ферментов, участие которых в этих превращениях является наиболее вероятным. Объектами исследования были выбраны: морковь „Нантская", лук „Мстерский" (репка), капуста „Амагер". Хранение проводилось в подвалах, в обычных для этих культур производственных

* Работа проводилась в течение 1932—1933 г. под руководством Н. И. Красинского. Обработка материалов проделана под руководством Б. А. Рубина.

условиях. Анализ производился, примерно, один раз в месяц по следующей схеме:

1. Сухое вещество.
2. Азот общий — по Кильдалю.
3. Азот белковый — по Барнштейну.
4. Азот аминный — по Ван-Сляйку (определения производились из раствора, приготовленного для определения сахара).
5. Сахар инвертный и общий (инверсия производилась по Церевитинову) — по Бертрану.
6. Клетчатка — по Геннебергу и Штоману.
7. Активность ферментов:
   a) каталазы — по Баху-Опарину,
   b) сахаразы } по Эйлеру.
   c) амилазы }

Все определения, как в общем химическом анализе (за исключением определений общего и белкового азота), так и при определении активности ферментов велись в двух параллельных пробах. Азот общий и белковый определялся в трех параллельных пробах. Наряду с анализом проводился ежемесячный учет потери в весе путем взвешивания отдельных проб, заложенных на хранение вместе с пробами, предназначенными для анализа. Благодаря этому мы имели возможность результаты анализов по моркови и луку привести к первоначальному весу. Для капусты, в которой потеря влаги идет, главным образом, из наружных листьев, в анализ не поступавших, полученные цифры к первоначальному весу не приводились.

При рассмотрении полученных данных (табл. 1, 2 и 3) видно, что количество общего и белкового азота остается неизменным во все время хранения по всем трем культурам. Неподвижным также остается содержание клетчатки в моркови и луке.

Таблица 1 — Tabelle 1

Морковь „Нантская“
Mohrrübe „Nantes“

Дата анализа Datum der Analyse	Средняя дневная температура за прекращий отрезок хранения Die mittlere Tagestemperatur in dem vorhergehenden Zeitabschnitt der Aufbewahrung	% Сухого вещества % der Trockensubstanz	% сахара % des Zuckers			% клетчатки % des Zellstoffes	% азота % des Stickstoffes			Каталаза Katalase	Сахараза Saccharase
			Общ. Ges. Zucker	Инвер. Invertzucker	Дисах. Disaccharr.		Общ. Gesamtstickstoff	Белков. Eiweisstickstoff	Амин. Aminstickstoff	В см³ КМО на 1 г сухого вещества In cm³ KMO auf 1 g Trockensubstanz	В мг глюкозы на 1 г сухого вещества In mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz
19 XI	1.6 °	11.76	7.22	3.37	3.66	1.06	—	—	0.047	272.6	121.0
26 XII	2.54°	10.64	6.64	3.12	3.34	1.00	0.16	0.08	0.053	—	162.4
28 I	2.45°	10.97	7.12	2.87	4.04	0.90	0.15	0.06	0.052	202.4	212.7
29 III	0.40°	10.54	6.42	3.44	2.88	1.00	0.11	0.08	—	225.9	175.3
13 IV	0.77°	9.96	5.71	2.83	2.74	0.98	0.17	0.08	0.060	263.8	255.1

У моркови (табл. 1) содержание сухого вещества и сахаров во время хранения падает. Изменения в сухом веществе идут в некотором соответствии с изменениями в общем содержании сахара, однако они выражены значительно слабее. Снижение количества, как сухого вещества, так и сахаров, протекает неравномерно в отдельные периоды хранения, причем может быть установлена определенная связь между изменениями в содержании моносахаров и температурными колебаниями. При повышении температуры % инверта падает и тем резче, чем резче изменения температуры. Очевидно, в данном случае процесс дыхания стимулируется повышением температуры сильнее, нежели процесс инверсии.

Что касается ферментов, то об активности каталазы можно сказать, что она остается неизменной во все время хранения, тогда как активность сахаразы резко повышается. Изменения в содержании сахарозы стоят в несомненной связи с этим фактом.

У лука % сухого вещества резко убывает начиная с января месяца (на 16.36% от первоначального количества, см. табл. 2). Содержание общего сахара тоже падает к концу хранения (на 22.08%), но внутреннее распределение в углеводном комплексе здесь иное, нежели в моркови. В то время как в моркови к концу хранения уменьшилось содержание как ди-, так и моносахаров, в луке понижается только содержание дисахара. Количество же моносахаров, напротив, весьма заметно возрастает. Повидимому, здесь распад сахарозы во время хранения идет интенсивней, чем потребление моносахаров. Изменения в содержании как сухого вещества, так и сахара, в луке протекает так же неравномерно, как и в моркови, причем и в этом случае колебания в содержании инверта находятся в обратной связи с температурными колебаниями.*

Таблица 2 — Tabelle 2

Лук „Мстерский“
Zwiebel „Mster“

Дата анализа Datum der Analyse	Средняя дневная температура за предыдущий отрезок хранения Die mittlere Tagestemperatur in dem vorhergehenden Zeitabschnitt der Aufbewahrung	% сухого вещества % des Trockensubstanz	% сахара % des Zuckers			% клетчатки % des Zellstoffes	% азота % des Stickstoffes			Каталазы Katalase	Сахаразы Saccharase	Амилазы Amilase
			Общ. Ges. Zucker	Инв. Invertzucker	Дисах. Disaccha.		Общ. Gesamtstickstoff	Белков. Eiweisstickstoff	Амин. Aminostickstoff	Каталазы в cm^3 1/10 КМО на 1 г сухого вещества Katalase in cm^3 1/10 KMO auf 1 g Trockensubstanz	Сахаразы в мг глюкозы на 1 г сухого вещества Saccharase in mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz	Амилазы в мг глюкозы на 1 г сухого вещества Amylase in mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz
2 XII 1932	8.85°	17.97	13.29	1.05	11.68	0.73	—	0.12	0.1082	41.80	43.25	48.42
3 I 1933	8.42°	17.70	13.00	1.43	10.99	0.76	0.38	0.11	0.1086	44.58	54.24	71.75
4 II 1933	5.09°	15.67	13.04	2.15	10.35	0.61	0.30	0.12	0.1082	45.27	105.35	106,81
9 III 1933	5.61°	16.75	11.06	1.89	8.71	0.69	0.39	0.12	—	55.22	131.11	139.22
9 IV 1933	0.13°	15.03	10.36	2.34	7.62	0.73	0.38	0.14	0.0975	60.91	105.52	92.87

* Температура, при которой протекало хранение лука, была несколько выше обычной (нормальной температурой для хранилища лука репки является 0—3° С).

Только в последнем анализе обнаруживается отклонение от этой зависимости, видимо, в связи с начавшимся прорастанием (в пробе от 19 IV 1933 г. 60% луковиц были проросшими).

Переходя к оценке активности ферментов, следует отметить, что активность каталазы, оставаясь постоянной до марта месяца, — с этого момента начинает значительно повышаться, что, по всей вероятности, находится в связи с тем же прорастанием. Активность амилазы и сахаразы постепенно повышалась к концу хранения, причем кривая распада сахарозы идет совершенно параллельно росту активности сахаразы.

В капусте „Амагер“ (см. табл. 3) обращает на себя внимание далеко идущее снижение общего количества сахара во время хранения, протекающее на фоне почти полной неподвижности в содержании сухого вещества. Снижение общего количества сахара идет, главным образом, за счет моносахаров, количество же дисахаров за весь период хранения остается почти неизменным, несколько даже повышаясь к концу хранения. Это повышение, вероятно, отчасти идет за счет гидролиза клетчатки, резко выраженного в капусте.

Таблица 3 — Tabelle 3

Капуста „Амагер“

Kohl „Amager“

Дата анализа Datum der Analyse	% проросших кочнов в пробе % der in Keimung übergegangenen Kohlköpfe in der Probe	% сухого вещества % der Trockensubstanz	% сахара % der Zucker			% клетчатки % des Zellstoffes	% азота % des Stickstoffes			Активность Aktivität		
			Общ. Ges. Zucker	Инв. Invertzucker	Дисах. Disaccharr.		Общ. Gesamtstickstoff	Белков. Eiweissstickstoff	Амин. Aminstickstoff	Каталаза в см³ 1/10 КМО на 1 г сухого вещества Katalase in cm³ 1/10 KMO auf 1 g Trockensubstanz	Сахараза в мг глюкозы на 1 г сухого вещества Saccharase in mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz	Амилаза в мг глюкозы на 1 г сухого вещества Amylase in mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz
19 XII 1932	0.0	7.69	4.64	4.04	0.57	0.98	0.22	0.10	0.0826	176.50	68.53	1487.8
20 I 1933	0.0	8.0	4.74	3.50	1.18	0.98	0.26	—	0.0850	212.50	205.07	1531.6
22 II 1933	50.0	8.92	4 22	3.37	0.81	0.97	0.21	—	0.0834	199.00	340.0	1400.8
4 IV 1933	94.2	7.35	3.02	2.64	0.67	0.80	0.23	0.09	—	262.67	291.0	915.5
8 V 1933	100.0	7.39	2.96	2.30	0.63	0.77	—	0.10	0.1074	—	305.0	1353.3

Потери сахара идут здесь так же неравномерно как в моркови и луке.

Примерно в середине периода хранения в капусте, так же как и в моркови, наблюдается сильное повышение % дисахаров. В ферментативной системе „Амагер“ имеет место небольшое повышение активности каталазы, очевидно, связанное с прорастанием кочнов. Активность сахаразы резко возрастает начиная с января месяца. Если сопоставить этот факт с тем, что именно в январе резко возрастает % дисахара, можно предположить, что в данном случае мы имеем синтез дисахаров, подобно тому, как это происходит в сахарной свекле.* Особого внимания заслуживает вопрос об амилазе капусты. Несмотря на то, что в белых листьях

* Известно, что гидролазы при действии на концентрированный раствор конечных продуктов (а в капусте % моносахаров значительно выше % дисахаров) способны катализировать процессы синтеза.

последней крахмал почти отсутствует, мы имеем здесь исключительно активную амилазу с которой нельзя даже сопоставить амилазы других исследовавшихся нами культур. С другой стороны, только для одной капусты нами установлено заметное падение содержания клетчатки во время хранения. Интересно, что в различных сортах капусты это снижение % клетчатки идет совершенно параллельно активности амилазы (см. табл. 4).

Таблица 4 — Tabelle 4

Сорта Sorte	% уменьшения клетчатки Prozentsatz der Abnahme der Zellstoffes	Активность амилазы в мг глюкозы на 1 г сухого вещества Aktivität der Amylase in mg Glykose auf 1 g Trockensubstanz
„Каширка" (листья) . . . . . „Kaschirka" (Blätter)	30.27	1633.3
„Амагер" . . . . . „Amager"	21.43	1353.3
„Номер первый" (кочерыга) . . . . „№ 1" (Strunk)	6.67	1052.4

Возможно, что амилазе сопутствует фермент, гидролизующий клетчатку. Такие симбиотические ферменты вообще существуют (например оксидаза по Баху). Для амилазы же наиболее вероятно объединение с какой-либо из цитаз (или целлюлоз), ибо при прорастании семян деятельность амилазы тесно связана с деятельностью цитазы.

В настоящее время нами ведется работа в направлении выяснения природы этого фермента.

Приношу глубокую благодарность Б. А. Рубину за его указания по данной работе.

Всесоюзный научно-исследовательский институт овощного хозяйства.
Москва.

Поступило
25 VIII 1934.

PFLANZENPHYSIOLOGIE

ZUR FRAGE DER STOFFVERWANDLUNG IN DEN GEMÜSEN WÄHREND DER AUFBEWAHRUNG*

Von V. TRUPP

(*Vorgelegt von A. Richter, Mitglied der Akademie, d. 5. IX. 1934*)

Die chemischen Veränderungen, die in den Gemüsen während der Aufbewahrung stattfinden, sind fast gänzlich unerforscht, obgleich diese Frage sowohl theoretisch als auch praktisch von grosser Bedeutung ist, denn nur auf Grund einer vertieften Erforschung der Zusammensetzung der Gemüse und ihrer Veränderung während der Aufbewahrung kann man

* Die Arbeit wurde im Lauf des Jahres 1932—1933 unter der Leitung von N. Krasinskij ausgeführt. Die Bearbeitung der Materialien erfolgte unter der Leitung von B. A. Rubin.

an die Frage der Leitung der chemischen Prozesse während der Aufbewahrung und an die Klärung und Feststellung der Merkmale hoher Lagerfähigkeit herantreten.

In unserer Arbeit haben wir uns bemüht, den allgemeinen Charakter und die Richtung der biochemischen Prozesse, die im Gemüse während der Aufbewahrung vor sich gehen, festzustellen und den Zusammenhang zwischen der Verwandlung der Stoffe und der Aktivität der einzelnen Fermente klarzulegen, deren Teilnahme an diesen Verwandlungen die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Als Untersuchungsobjekte wurden gewählt: die Mohrrübe „Nantes", die Zwiebel „Mster", der Kohl „Amager". Die Aufbewahrung erfolgte in Kellerräumen und zwar unter Bedingungen der Produktion die für diese Kulturen üblich sind. Die Analyse wurde einmal im Monat nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Trockensubstanz.
2. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl.
3. Eiweisstickstoff nach Barnstein.
4. Aminstickstoff nach van Slyke (Die Bestimmungen wurden aus einer Lösung, die für Zuckerbestimmung vorbereitet war, gemacht).
5. Invertzucker und Gesamtzucker nach Bertrand (Die Inversion wurde nach Zerevitinow ausgeführt).
6. Zellstoff nach Henneberg und Stohmann.
7. Aktivität der Fermente:

   a) Katalasen nach Bach-Oparin,
   b) Saccharasen und
   c) Amylasen nach Eyler.

Alle Bestimmungen, sowohl in der allgemeinen chemischen Analyse (mit Ausnahme der Bestimmungen des Gesamt- und Eiweisstickstoffes), als auch bei der Bestimmung der Aktivität der Fermente wurden an zwei parallelen Proben gemacht. Der Gesamt- und Eiweisstickstoff wurde an drei parallelen Proben bestimmt. Ausser der Analyse wurde eine allmonatliche Einschätzung des Gewichtsverlustes durch Abwiegen der einzelnen Proben, die zusammen mit den für die Analyse bestimmten Proben zur Aufbewahrung gelegt wurden, durchgeführt. Dank diesem Umstand konnten wir die Befunde der Analyse für Mohrrübe und Zwiebel auf das Anfangsgewicht zurückführen. Für den Kohl, in dem der Feuchtigkeitsverlust hauptsächlich aus den Aussenblättern erfolgt, die der Analyse nicht unterworfen wurden, wurden die erhaltenen Ziffern auf das Anfangsgewicht nicht zurückgeführt.

Aus der Betrachtung der erhaltenen Daten (Tabellen 1, 2 u. 3, SS. 493—495) kann man ersehen, dass die Menge des Gesamt- und Eiweisstickstoffes in allen drei Kulturen während der ganzen Aufbewahrungszeit unveränderlich bleibt. Ebenso unveränderlich bleibt der Gehalt an Zellgewebe in der Mohrrübe und Zwiebel. Bei der Mohrrübe fällt der Gehalt an Trockensubstanz und an Sacchariden während der Aufbewahrungszeit (Tabelle 1). Die Veränderungen in der Trockensubstanz entsprechen bis zu einem gewissen Grade den Veränderungen im dem allgemeinen Zuckergehalt, aber sie treten viel schwächer hervor. Die Abnahme der Menge sowohl der Trockensubstanz, als auch der Zucker geht in den verschiedenen Perioden der Aufbewahrung ungleichmässig von sich; dabei kann ein bestimmter Zusammenhang zwischen den Veränderungen der Monosaccharide und den Temperaturschwankungen festgestellt werden. Beim Steigen der Temperatur fällt der Prozentsatz des

Invertes und um so stärker, je ausgesprochener die Temperaturveränderung ist. Augenscheinlich wird in diesem Falle der Atmungsprozess durch das Steigen der Temperatur stärker stimuliert als der Inversionsprozess. Was die Fermente anbetrifft, so kann man von der Aktivität der Katalase behaupten, dass sie während der ganzen Aufbewahrungszeit unverändert bleibt, während die Aktivität der Saccharase schroff steigt. Die Veränderungen im Gehalt der Saccharose stehen in einem zweifellosen Zusammenhang mit dieser Tatsache.

Bei der Zwiebel nimmt der Prozentsatz der Trockensubstanz vom Januar an schroff ab (um 16.36% von der anfänglichen Menge, siehe Tabelle 2). Der Gehalt an Gesamtzucker fällt auch zum Ende Aufbewahrungszeit (um 22.08%), aber die innere Verteilung im Komplex der Kohlenhydrate ist hier eine andere, als in der Mohrrübe.

In der Mohrrübe nimmt zum Ende der Aufbewahrungszeit der Gehalt sowohl an Monosacchariden, als auch Disacchariden ab, in der Zwiebel dagegen, fällt nur der Gehalt an Disacchariden, während die Menge der Monosacchariden in sehr bemerkbarer Weise zunimmt. Augenscheinlich geht hier der Zerfall der Saccharose während der Aufbewahrungzeit in intensiverer Weise vor sich, als der Verbrauch der Monosacchariden. Die Veränderungen sowohl im Gehalt der Trockensubstanz, als auch im Zuckergehalt verlaufen in der Zwiebel ebenso ungleichmässig, wie in der Mohrrübe. Dabei stehen die Schwankungen im Gehalt an Invertzucker in umgekehrtem Verhältnis zu den Temperaturschwankungen.*

Nur in der letzten Analyse tritt eine Abweichung von dieser Abhängigkeit zutage, augenscheinlich im Zusammenhang mit der beginnenden Keimung (in der Probe vom 19 IV 1933 waren 60% der Zwiebeln in Keimung übergegangen).

Bei der Wertung der Aktivität der Fermente muss man hervorheben, dass die Aktivität der Katalase bis zum März konstant blieb, von diesem Moment aber bedeutend zu steigen beginnt, was aller Wahrscheinlichkeit nach im Zusammenhang mit derselben Keimung steht. Die Aktivität der Amylase und Saccharase nahm zu Ende der Aufbewahrungszeit allmählich zu, wobei die Kurve des Saccharosenzerfalles ganz parallel zum Anwachsen der Aktivität der Saccharase verläuft.

Im Kohl „Amager" macht sich eine weltgehende Abnahme der Gesamtzuckermenge während der Aufbewahrung bemerkbar; sie verläuft auf dem Hintergrunde einer fast vollständigen Unbeweglichkeit des Gehaltes an Trockensubstanz. Die Abnahme der Gesamtzuckermenge geht hauptsächlich auf Rechnung der Monosaccharide vor sich, die Menge der Disaccharide bleibt während der ganzen Aufbewahrungsperiode fast unveränderlich, wird sogar am Ende der Aufbewahrung etwas grösser. Diese Zunahme geht wahrscheinlich teilweise auf Rechnung der Zellstoffhydrolyse vor sich, die im Kohl scharf ausgesprochen erscheint.

Die Verluste an Zucker gehen hier ebenso ungleichmässig vor sich, wie in der Mohrrübe und Zwiebel.

Ungefähr in der Mitte der Aufbewahrungsperiode kann im Kohl und auch in der Mohrrübe ein starkes Steigen des Prozentsatzes der Disaccharide beobachtet werden. Im Fermentationssystem „Amager" findet eine geringe Steigerung der Aktivität der Katalase statt, die augenscheinlich mit der Keimung der Kohlköpfe zusammenhängt.

* Die Temperatur während der Aufbewahrung der Zwiebel war etwas höher als die übliche (als Normaltemperatur für die Aufbewahrung der Zwiebel gilt eine Temperatur von 0—3° C).

Die Aktivität der Saccharase steigt schroff vom Januar Monat an. Wenn man diese Tatsache mit der anderen zusammenstellt, dass nämlich gerade im Januar der Prozentsatz der Disaccharide schroff steigt, kann man die Vermutung aussprechen, dass wir in diesem Falle eine Synthese der Disaccharide vor uns haben, ähnlich wie in der Zuckerrübe. Eine besondere Beachtung erfordert die Frage über die Amylase des Kohls. In den weissen Blättern des Kohls fehlt die Stärke so gut wie vollständig und trotzdem haben wir hier eine aussergewöhnlich aktive Amylase vor uns, mit der man die Amylasen der anderen von uns untersuchten Kulturen nicht einmal vergleichen kann. Andererseits haben wir nur für den Kohl eine merkliche Abnahme des Zellstoffgehaltes während der Aufbewahrung festgestellt. Es ist interessant, dass in den verschiedenen Kohlsorten die Abnahme des Prozentsatzes des Zellstoffes parallel zur Aktivität der Amylase verläuft. Siehe Tabelle 4.

Es ist möglich, dass die Amylase ein Ferment begleitet, das den Zellstoff hydrolysiert. Solche symbiotische Fermente kommen überhaupt vor (z. B. die Oxydase nach Bach). Für die Amylase ist am wahrscheinlichsten die Verbindung mit irgend einer Zytase (oder Zellulose), weil bei der Keimung der Samen die Tätigkeit der Amylase mit der Tätigkeit der Zytase eng verbunden ist.

Gegenwärtig führen wir eine Arbeit zur Klärung der Natur dieses Fermentes durch.

Ich erlaube mir meinen tiefsten Dank B. A. Rubin für seine Hinweise inbezug auf diese Arbeit auszusprechen.

Forschungsinstitut
für Gemüsewirtschaft.
Moskau.

Eingegangen
d. 25. VIII 1934.

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Г. ВОЛОГДИН

ОБ АРХЕОЦИАТАХ ИЗ БАССЕЙНА РЕКИ ЛАБЫ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА

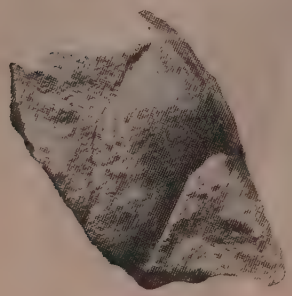
(Представлено академиком А. А. Борисяком 14 IX 1934)

В хребте Дженту в бассейне р. Лабы на Северном Кавказе в сентябре 1926 г. старший геолог ЦНИГРИ В. Н. Робинсон обнаружил в розоватом массивном кристаллическом известняке органические остатки, казавшиеся первоначально неопределимыми. На выветрелой поверхности одного из штуфов мраморизованного известняка было найдено цилиндрическое образование в виде обломка длиной около 15 мм при сдавленном поперечнике, имеющем эллиптическую форму с осями в 7 и 12 мм. Внешний вид этого образования, не внушавшего сомнения в его органическом происхождении, не дал определенных указаний на его принадлежность к какой-либо из известных форм. Поэтому материал этот лежал некоторое время без движения.

Получив для обработки несколько маленьких осколков упомянутого розового массивного известняка с отмеченной окаменелостью, я имел возможность обнаружить в этой породе еще несколько трудно распознаваемых остатков. С помощью тщательной расшлифовки первой формы и при шлифовке одной из открытых позднее удалось получить, хотя

и скудный, но большого стратиграфического значения палеонтологический материал, заслуживающий описания. Весь этот материал состоит из двух образцов, относящихся к двум родам археоциат.

Описание образца № 1. Скелет цилиндрической или узко конической формы включен в виде обломка длиной около 15 мм в плотный тонкозернистый, очень чистый, частью слоистый, розоватый кристаллический известняк. Поверхность скелета, как это видно сбоку (фиг. 1), на выветрелой поверхности штуфа, довольно гладкая. Ось скелета несколько изогнута. Торец его, довольно хорошо видный на одной из граней штуфа (фиг. 2), выражен двумя концентрическими эллиптическими линиями с величиной осей поперечника в 7 и 12 мм. Выдерживающееся на всей периферии расстояние между указанными линиями около 1.0—1.2 мм имеет все данные для отождествления этого участка поперечника скелета с обычным intervallum'ом правильных археоциат. Упомянутые линии, таким образом, являются сечениями наружной и внутренней стенок одного из представителей археоциат. Сходство дополняется тем, что макроскопически intervallum описываемого образца кажется заполненным нечетко выраженными радиальными скелетными образованиями, которые следует признать за перегородки скелета *Archaeocyathus*'ового строения.



Фиг. 1. *Archaeocyathus* sp., обр. $^{82}/_{118}$, колл. В. Н. Робинсона, × 2.— Fig. 1. *Archaeocyathus* sp., No $^{82}/_{118}$, coll. of V. Robinson. × 2.

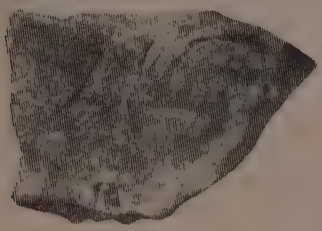
Пространство внутри скелета-кубка совершенно свободно от каких либо скелетных элементов. Оно заполнено с виду однородным известняковым материалом.

В продольном и поперечном разрезах, в прозрачных шлифах четкость описываемого скелета немногим выше, чем при его макроскопическом изучении, но некоторые детали его строения здесь видны много яснее.

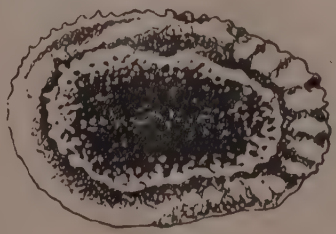
Наружная оболочка скелета — наружная стенка — имеет явно пористое строение. При этом пористость видна не как просветы в стенке, а как след выполнения поровых просветов и одновременно intervallum'а чистым тонкозернистым кальцитом. В поперечном разрезе окаменелости след сечения наружной стенки имеет вид зубчатой линии, к которой с внутренней стороны примыкает мелкозернистый аггрегат кальцита, а с наружной — включающая окаменелость порода — явно слоистый мелкозернистый кристаллический известняк, чуть запыленный посторонними минеральными примесями. Наружная стенка как таковая в шлифе не видна, она несомненно была разрушена вторичными процессами нацело. Повидимому она подверглась растворению. Настоящие перегородки у скелета также не сохранились. С ними произошло то же самое. В прозрачном шлифе, в поперечном разрезе (фиг. 3), прекрасно видны неоднородно построенные участки intervallum'а, с его серией радиально ориентированных, не резко выраженных, перемычек, которые дают указание на первичное нахождение здесь серии редко размещенных радиальных пластин-перегородок, от которых сохранились лишь следы. Последние, при участии позднейших процессов, повидимому, подверглись перекристаллизации и потому получили расплывчатое неясное очертание в виде радиально ориентированных, преувеличенной толщины полосок. В некоторых частях intervallum'а от перегородок не осталось и такого следа. Густота расположения перегородок первично, повидимому, составляла

1—2 шт. на длину периферии поперечника, равную величине intervallum'a.

Внутренняя стенка в прозрачном шлифе видна также не многим яснее. Вместо нее в шлифе видна тонкая извилистая линия, местами тоже проявляющая своими извилинами связь с первичной пористостью исчезнувшей стенки. Размеры пор заметно крупнее, чем у наружной стенки. Со внутренней стороны этой линии, т. е. в центральной полости, развито скопление мелких, мало прозрачных, округлых известковых тел, представляющих собой, повидимому, слоевище каких-то мелких известковых водорослей группы *Onkolithi*. Скопление слоевищ в осевой части центральной полости образуют сплошную беспросветную массу, которая при приближении к внутренней стенке становится как бы более рыхлой. Упомянутые мелкие слоевища водорослей здесь расположены обособленно, вперемежку со светлыми полями чистого вторичного кальцита.



Фиг. 2. *Archaeocyathus* sp. в поперечн. разрезе на выветрелой поверхности штуфа, обр. $^{82}/_{112}$, колл. В. Н. Робинсона, × 2.— Fig. 2. *Archaeocyathus* sp. in cross-section, No $^{82}/_{112}$, coll. of V. Robinson, × 2.



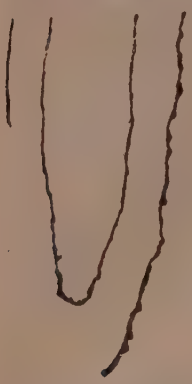
Фиг. 3. *Archaeocyathus* sp., поперечный разрез кубка, обр. $^{82}/_{113}$, колл. В. Н. Робинсона, шлиф № 1, × 4. — Fig. 3. *Archaeocyathus* sp., cross-section of the cup, No $^{82}/_{113}$, coll. of V. Robinson, × 4.

Общая форма скелета, повидимому, была первично правильной, но позднее, при смятии и метаморфизме породы, она подверглась деформации, в виде незначительного бокового сдавливания, при одновременном изменении вещества скелета путем замещения его вторичным кальцитом.

Рассматривая вышеописанные черты строения описываемого скелета формы, несмотря на его плохую сохранность, в свете наших представлений о строении археоциат, мы, повидимому, с полным основанием можем причислить его к роду *Archaeocyathus* Billings в понимании этого рода по T. Gr. Taylor и А. Г. Вологдину. Плохая сохранность формы, позволяющая рассмотреть лишь следы существования двух стенок с узким intervallum'ом, заполненным редкими перегородками, мешает более точному определению ее до вида. Поэтому ее можно определить лишь как *Archaeocyathus* species, с отнесением к группе наиболее примитивных видов этого рода. По своему строению эта форма может быть близка к *Archaeocyathus proskurjakovi* Toll и к *Arch. arteintervallum* Vologd., что должно говорить, предположительно, о ее возрасте не моложе низов среднего кембрия. Для более точного ее определения необходимы дополнительные сборы материала лучшей сохранности.

Описание образца № 2. При расшлифовке того же известняка с р. Лабы на одной отполированной поверхности шлифа удалось обнаружить скошенно продольное сечение скелета, относящегося несомненно также к археоциатам.

На приплифовке (фиг. 4) ясно видны две тонкие стенки скелета (или следы их) в виде тонких белых сплошных линий на фоне плотного, розоватого, мраморизованного известняка. Диаметр скелета 11.0 мм. Ширина правильного четко выраженного intervallum'а около 2.0 мм. Особенностью скелета является полное отсутствие перегородок, которых нет здесь даже и следа.



Фиг. 4. *Coelocyathus* sp. в скошенно-продольном разрезе. обр. 357, из бассейна р. Лабы, X 2.—Fig. 4. *Coelocyathus* sp. in oblique longitudinal section, No 357, from the Laba river basin, X 2.

В практике изучения археоциат из Сибири ([3]) и с Южного Урала ([1]) за последние годы подобные формы из числа археоциат установлены, причем они мною выделены в особый род — *Coelocyathus* Vologdin. Несомненно следующим третьим пунктом нахождения этого рода мы должны считать известняк бассейна р. Лабы на Северном Кавказе.

Вследствие скудости материала видовое определение этой второй формы с р. Лабы сделать невозможно, и поэтому я ее именую только как *Coelocyathus* species.

Вышеотмеченные формы этого рода на Урале и в Западном Саяне найдены в верхних горизонтах среднего кембрия. Поскольку род этот новый и вид нами не определен, нет никаких оснований считать форму только среднекембрийской.

Она имеет весьма примитивное устройство и равно может указывать и на нижний и на средний кембрий.

Заключение

Суммируя выводы по поводу двух вышеотмеченных форм из известняка с р. Лабы, мы можем вывести заключение о новом нахождении археоциат на Кавказе, подтверждающем дополнительно к находке археоциат И. Г. Кузнецовым ([2,4]) наличие и пространственное значительное развитие кембрийской системы в низах разреза Кавказского палеозоя. Обе эти находки пунктов с кембрийской фауной заставляют отнестись с должным вниманием ко всем ранее в этих отложениях собранным материалам, тщательно расшлифовать подозрительные на фауну породы. Особенно же это важно учесть в будущих полевых работах для поисков здесь органических остатков лучшей сохранности.

Изученность класса археоциат, исключительно богато представленного в известняках сибирского кембрия, позволит нам, в случае удачных поисков, расчленить кембрий Кавказа не только на отделы, но даже и на более дробные стратиграфические подразделения, что будет крупным шагом вперед по сравнению с прежним отнесением подобных известняков к „ближе неопределимому палеозою", как это было еще не так давно.

Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт (ЦНИГРИ).
Ленинград.

Поступило
14 VIII 1934.

ON THE *ARCHAEOCYATHI* FROM THE BASIN OF THE LABA RIVER IN NORTH CAUCASUS

By A. VOLOGDIN

(Communicated by A. Borissiak, Member of the Academy, 14. IX. 1934)

In September, 1926, V. Robinson, senior geologist of the Central Geological and Prospecting Institute, discovered in the Djentu range of the Laba river basin some organic remains embedded in rose-coloured massive crystalline limestone, which at first seemed to be unidentifiable. On the weathered surface of one of the fragments of marble limestone there was found a cylindrical formation having the appearance of a fragment 15 mm long, compressed laterally into an ellipsoid with axes of 7 and 12 mm. The external appearance of this formation did not leave room for the least doubts as to its organic origin, but at the same time it did not give any definite indications of its affinity to any known form. This material was therefore put aside for some time.

On receiving for treatment several small fragments of this rose-coloured massive limestone including the above mentioned fossil, I succeeded in discovering several more remains imbedded therein that were distinguishable with difficulty. By means of a careful preparation of sections of the first fossil and of one of the later discovered ones, we succeeded in securing palaeontological material, scanty in quantity but of considerable stratigraphical importance and therefore deserving description. All this material consists of two specimens belonging to two genera of *Archaeocyathidae.*

Description of specimen No 1. The cylindrical or even slightly conical skeleton is enclosed in the form of a fragment of about 15 mm long in a piece of compact, fine-grained, very pure, partly stratified rose-coloured crystalline limestone. As the side view shows (Fig. 1), the surface of the skeleton on the weathered side of the fragment is comparatively smooth. The axis of the skeleton is slightly curved. The end is more or less clearly visible on one of the faces of the fragment (Fig. 2) and appears as two concentric elliptical lines whose axes are 7 and 12 mm. The space between these two lines remains constant within the limits of 1.0 to 1.2 mm along the entire periphery, thus fully justifying the identification of this portion of the cross-section of the skeleton with the usual intervallum of the typical *Archaeocyathus.* These lines are therefore cross-sections of the outer and inner walls of one of the representatives of the *Archaeocyathi.* The similarity is further enhanced by the intervallum of this specimen appearing, when examined macroscopically, to be filled with indistinct radial skeletal formations which must be recognized as the partitions of a skeleton of *Archaeocyathus* type.

The space inside the skeletal cup is absolutely free of any skeletal elements. It is filled with outwardly uniform limestone substance.

The distinctness of the described skeleton is not much greater in the longitudinal and lateral transparent sections than when examined macroscopically, but certain of its structural details are more distinctly visible in these sections.

The outer shell or wall of the skeleton is of a distinctly porous structure. This porousness does not appear as breaks in the wall but as traces

of the filling up of these pores and simultaneously of the intervallum with pure finegrained calcite. In the cross-section of the fossil the vestiges of the outer shell appear as a cogged line to which there adheres from within a fine-grained calcite aggregate and from without the rock including the fossil, namely, a clearly stratified fine-grained crystalline limestone slightly discoloured by foreign mineral impurities. The outer shell as such is not to be seen in the section; it has undoubtedly been completely destroyed by secondary processes. Apparently it has been dissolved. The actual partitions of the skeleton have also disappeared, due to the same phenomenon. In the transparent cross-sections (Fig. 3) we can see very distinctly the different heterogeneously constructed sections of the intervallum with its series of radially orientated, indistinctly marked partitions, which indicate that originally there existed here a series of rare radial partitions, whereof only traces have remained. These last, under the influence of later processes, apparently, have undergone recrystallization thus assuming an indistinct outline in the form of radially orientated streaks of exaggerated width. In some parts of the intervallum even such traces of the partitions are absent. The density of these partitions appears to have originally been from 1 to 2 partitions to each length unit of the periphery equal in size to the width of the intervallum.

The inner wall is also not much more distinguishable in the transparent sections. In its place there remains in the section a thin wavy line showing in some of its parts a correlation in its sinuosities with the original porousness of the vanished wall. The dimensions of the pores are noticeably larger than those of the outer wall. On the inside of this line, i. e. in the central cavity, there is a mass of minute, slightly transparent, roundish calcareous bodies, which seem to be the thallus bodies of some minute calcareous algae of the *Onkolithi* group. These thallus bodies form in the axial region of the central cavity a compact opaque mass which becomes looser and looser towards the inner wall, where they lie separately, alternating with light-coloured interstices of pure secondary calcite.

Apparently, the general form of the skeleton was originally quite regular, but later, during the process of compression and metamorphism of the rock, it suffered deformation, being slightly compressed laterally and simultaneously having its substance replaced by secondary calcite.

The study of the above described structural features of the skeleton under question, notwithstanding its bad state of preservation, seems to justify us in ascribing our specimen to the genus *Archaeocyathus* Billings as described by T. G. Taylor and A. Vologdin. In view of the bad preservation of this specimen (only traces remain of the existence of two walls with an intervallum filled with rare partitions), its more accurate identification is imposible. Therefore, it may be identified only as an *Archaeocyathus* belonging to the most primitive species of this genus. Judging by its structure this form may be close to the *Archaeocyathus proskurjakovi* Toll and *Arch. arteintervallum* Vologd., which shows its age to be not younger than the lower horizons of the Middle Cambrian. For a more accurate identification new supplementary material of better preservation is necessary.

Description of specimen No 2. While preparing sections of this imestone from the Laba river, there was discovered on one of the polished surfaces of the section an oblique longitudinal cross-section of a skeleton, which must be undoubtedly also referred to the *Archaeocyathinae*.

Two thin walls of the skeleton (or their vestiges) are clearly distinguishable on the rock sections (Fig. 4) as two white continuous lines against a background of compact rose-coloured marble limestone. The diameter of the skeleton is 11.0 mm. The width of the well-defined intervallum is about 2.0 mm. A complete absence of partitions constitutes the specific character of this skeleton.

In my investigations during recent years of the *Archaeocyathi* of Siberia ([3]) and of the South Ural ([1]) such forms of *Archaeocyathi* were established and grouped as a special genus *Coelocyathus* Vologdin. Undoubtedly, we must now recognize the limestones of the basin of the Laba river in North Caucasus as the third site of finds of this genus.

In view of the scantiness of the material it is impossible to determine the species of this second specimen from the Laba river and we have to classify it as *Coelocyathus* species.

The above-described forms of the genus in the Ural and Western Siberia were found in the upper horizons of the Middle Cambrian. As this is a new genus and the species has not yet been determined, there is no reason to regard this form as belonging exclusively to the Middle Cambrian.

It has a very primitive structure and can likewise belong to the Lower and Middle Cambrian.

Conclusions

Summarizing the conclusions drawn from the study of the two above-described forms found in the limestones of the Laba river, we can record a new discovery of *Archaeocyathi* in the Caucasus, thus further confirming, in addition to the finds of *Archaeocyathi* made by Kuznecov ([2,4]), the existence of the Cambrian system in the lower sections of the Caucasian palaeozoic and its considerable areal distribution. These two finds of sites of Cambrian fauna compel one to reconsider with due attention all the material formerly collected in these deposits and to carefully prepare sections of rocks suspected of being fossiliferous. It is especially important to remember this in future field work in those regions for the purpose of finding better preserved fossils.

The class of *Archaeocyathidae*, exceedingly well represented in the Cambrian limestones of Siberia, has been thouroughly studied, and therefore in case of successful searches it will be possible to subdivide the Caucasian Cambrian not only into series, but even further, the which will be a great advance as compared with the former definitions of such limestones as belonging to the palaeozoic but further unidentifiable.

Central Geological and Prospecting Institute.
Leningrad.

Received
14. VIII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Г. Вологдин. Археоциаты Южного Урала. Рукопись. A. Vologdin *Archaeocyathi* of South Urals (Manuscript). [2] А. Г. Вологдин. Изв. ВГРО, вып. 100, 1931. A. Vologdin. Bulletin of the All-Union Geol. Survey, No 100, 1931. [3] А. Г. Вологдин. Археоциаты Сибири. Вып. 3, рукопись. A. Vologdin. The *Archaeocyathidae* of Siberia. 3, manuscript. [4] И. Г. Кузнецов. Изв. ВГРО, вып. 10 ', 1931. I. Kuznecov. Bulletin of the All-Union Geol. Survey, No 100, 1931. [5] T. Gr. Taylor. The *Archaeocyathinae* of South Australia. 1910.

ГЕОЛОГИЯ

Н. И. СОУСТОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОЛОГИИ ХИБИНСКОГО РАЙОНА*

(*Представлено академиком А. Е. Ферсманом 23 X 1934*)

Хибинский щелочный массив, как известно, с запада и с юга окружен мощной толщей сильно метаморфизованных основных, эффузивных пород. Начинаясь, повидимому, у финляндской границы, эта толща проходит к Хибинскому массиву со стороны восточного берега оз. Имандры, меняет здесь несколько направление и уходит широтной полосой далеко на восток — к р. Варзуге. Указания о породах, составляющих эту толщу, в прежней литературе очень кратки, так как к систематическому изучению этой толщи приступили только в последнее время. В составе комплексной Кольской экспедиции акад. А. Е. Ферсмана уже в 1933 г. работал петрографический отряд, изучивший территорию, прилегающую с востока и с запада к бассейну верхнего течения р. Умбы. Результаты, полученные от этой работы, показали, что однородная на первый взгляд зеленокаменная толща является в действительности чрезвычайно разнообразной в фациальном отношении. Это разнообразие подчиняется известной закономерности в смысле территориального распределения тех или иных разновидностей. Так, напр., у самого контакта Хибин сейчас же к югу от тонкого кольца плотных кремнистых сланцев (роговики) начинается полоса метаморфизованных и местами рассланцованных диабазов (метадиабазов), сохранивших еще довольно отчетливо офитовую структуру, с альбитом и с роговой обманкой в качестве главных составных частей. Эта полоса, имея широтное простирание, была прослежена от Пирротинового ущелья до г. Сейдпакх на восточном берегу р. Умбы. Местами она разнообразится появлением отчетливо эффузивных разностей с реликтами порфировых структур. К ним относятся альбит-актинолитовые и кварцевые мандельштейны, встречаемые в большом количестве по верхнему течению р. Умбы и диабазовые порфириты и туфы г. Сейдпакх. Наконец, у Островского порога на р. Умбе были встречены и настоящие вулканические брекчии и пузыристые лавы с обломками, достигающими размера 20 см в поперечнике.

К югу от Умбозерской грунтовой дороги вышеописанные породы сменяются листоватыми альбит-хлоритовыми сланцами, сильно обогащенными кальцитом. Детальное петрографическое исследование позволило отнести их к сильно метаморфизованным и рассланцованным породам из группы спилитов. Они также строго выдерживают широтное простирание и идут параллельно первой полосе. Из пород иного генезиса, заключенных в описанной зеленокаменной толще, нужно отметить, с одной стороны, небольшой мощности прослои измененных осадочных пород типа тонкозернистых слюдистых сланцев и кварцитов и, с другой стороны, более мощные внедрения альбитофиров — теперь сильно измененных и катаклазированных, обнажающихся на р. Умбе выше Верхнего Падуна. Те и другие залегают согласно со всей остальной вмещающей толщей.

Летом 1934 г. вышеозначенные работы были продолжены к западу и доведены до оз. Имандры, включая Экостровский полуостров. Работы

* Из работ Хибино-Имандровского отряда Кольской экспедиции Академии Наук в 1934 г.

велись Хибино-Имандровским отрядом Кольской экспедиции под начальством инж. Н. И. Соустова. Данные, полученные в результате этой работы, оказались очень интересными, а в некоторых отношениях и неожиданными. Нужно оговориться, что основной вмещающей толщей здесь, как и выше описано, являются те же метадиабазы, диабазовые порфириты и сменяющие их к югу листоватые хлоритовые сланцы. Почти не меняя широтного простирания, они идут непрерывно от Пирротинового ущелья до оз. Имандры, сохраняя обычный характер и пользуясь наибольшим распространением. Среди них, на Экостровском полуострове, у Медвежьей губы были найдены крупные, сильно расчлененные речными долинами, выхода древних габбро и полевошпатовых амфиболитов. У последних наблюдается местами значительное пирротиновое оруденение. Обнажения габбро занимают площадь в несколько квадратных километров. К югу от них располагается полоса гнейсов широтного простирания; контакт между ними скрыт под наносами. Дальше в востоку гнейсы были констатированы у ст. Апатиты (3—5 км к югу) и по нижнему течению р. Западный Айкуайвенчиок. Повсюду они имеют широтное простирание и пологое падение на север (∠ 40—45°). Они, повидимому, входят в контакт с альбито-хлоритовыми сланцами, хотя непосредственно этого не удалось наблюдать вследствие широкого развития наносов.

Передвигаясь к востоку от ст. Апатиты вдоль железнодорожной ветки Апатиты — Хибиногорск, отряд между 7 и 8 км среди заболоченной местности встретил отдельные обнажения щелочных пород с резко выраженной трахитоидной текстурой.

Эти отдельные обнажения, через 6—8 км к востоку, в районе верхнего течения р. Западного Айкуайвенчиока перешли в громадные непрерывные скалистые выхода, идущие по обеим сторонам реки и дающие прекрасный материал для наблюдения. Таким образом, общая площадь развития этих пород не менее 20—30 км^2.

Предварительное изучение показывает, что эти вновь открытые породы являются щелочными сиенитами с подчиненным содержанием цветных составных частей и с почти постоянным присутствием густо окрашенного, темносинего флюорита. Полевые шпаты в них представлены вытянутыми лейстами микроклин-пертита, имеющего чаще всего трахитоидное расположение; кроме того наблюдаются отдельные самостоятельные кристаллики альбита. Флюорит заполняет либо неправильные трещинки в породе, либо образует первично-магматические выделения. Встречаются прожилки его от $^1/_2$ до 1 см мощности, но более крупных скоплений встречено не было. Из цветных констатированы: биотит, роговая обманка и пироксен. Наблюдаются также листочки белой слюды. Чаще же всего цветные минералы претерпели значительную перегруппировку и перекристаллизацию. В некоторых образцах заметно значительное содержание эпидота. Среди этих пород проходят плотные мелкозернистые жилы, которые ближе всего могут быть отнесены к ортофирам. Иногда они имеют отчетливую порфировую структуру. С другой стороны, наблюдаются, повидимому, шлировые выделения пегматоидного характера, с развитием крупных полевых шпатов в несколько см длины. В них были констатированы, наряду с гкрупными прожилками флюорита редкие выделения свинцового блеска, манитного железняка и железной слюдки. Встречаются также мелкие прожилки белого, радиально лучистого минерала из группы цеолитов.

По южному контакту этих пород — в диабазах — была обнаружена зона пирротинового оруденения, прослеженная вкрест простирания

на 100—150 м. Характер оруденения тот же, который наблюдается на некоторых участках Пирротинового ущелья: крупные, в несколько см длины прожилки и кокарды пирротина неправильно выполняют породу, образуя в ней то более, то менее обогащенные участки. Возможность обнаружения здесь крупных линз не исключена, и это требует постановки здесь в первую очередь геофизических работ. Самый контакт прекрасно наблюдается по течению р. Западной Айкуайвенчиок, где наряду с пирротинами были констатированы ксенолиты зеленокаменных пород в щелочных сиенитах.

Ниже этого места, скоро за диабазами, опять появляются хлоритовые сланцы, среди которых — километрах в трех от предыдущего — среди болотистого понижения были найдены невысокие бугорки с коренными обнажениями доломитов. Последние имеют согласное залегание с окружающей толщей: падение NO:10, ∠ 40—45°. Простирание их по выходам около 100 м, видимая мощность 30—40 м. Они образуют две разновидности: одна плотная, мелкозернистая, чистого белого цвета. В куске не вскипает ни со слабой, ни с крепкой соляной кислотой, что указывает на сильную доломитизацию. В шлифе образует однородный, мелкозернистый аггрегат зерен карбонатов. Кварц в ничтожном количестве. Предварительный химический анализ, произведенный на базе Академии Наук в Хибиногорске, подтверждает наличие сильной доломитизации. По анализу следует: CaO — 29.76%, MgO — 21.35%. Другая разновидность — серого цвета мелкозернистая и, также как и предыдущая, несколько мраморовидная. Анализ этой породы, произведенный в той же лаборатории, показал другие цифры: CaO — 40.42%, MgO — 2—4%. Здесь мы имеем дело, очевидно, со слабо доломитизированным известняком. Дальнейшие поиски по простиранию обнаружили доломиты в двух пунктах, причем самый ближайший находится в 4—5 км от железной дороги по прямому пути. Если, судя по залеганию, мы в обнаруженных трех пунктах имеем один горизонт, то общая его длина 5—6 км, а теоретически он может быть продолжен и дальше. Соотношение по мощностям между белой и серной разновидностью пока не ясно и требует дальнейшего изучения. В связи с этим встает вопрос о послойном опробовании и серьезных разведочных работах. Срочная необходимость их не может быть оспариваема, если мы вспомним, какое огромное значение имеют известняки для Кольского полуострова вообще и для Кандалакшского строительства в частности.

Поступило
3 X 1934.

GEOLOGY

NEW DATA ON THE GEOLOGY OF THE KHIBINY DISTRICT*

By N. SOUSTOV

(*Communicated by A. Fersmann, Member of the Academy, 23. X. 1934*)

As is well known, the Khibiny alkaline massif is bounded on the East and South by deep masses of strongly metamorphosed basic, effusive rocks. Commencing, apparently, at the Finnish frontier, this mass approaches the Khibiny massif from the eastern shore of lake Imandra, somewhat changes its direction here, and extends as a wide band far to the East — to the Varzuga river. Information concerning the rocks composing this formation was very scanty in litterature, because systematic investigations of this mass were started but recently. The complex Kola expedition of A. Fersmann has included a petrographical section since 1933. This section has studied the territory adjoining the basin of the upper part of the Umba river, on the East and West. The results of this work have shown that the seemingly homogeneous greenstone mass is in reality very heterogeneous from the standpoint of its facies. This heterogeneity is characterized by a certain regularity of the territorial distribution of the different varieties. So, for instance, at the place of contact with the Khibiny, directly to the South of the thin ring of compact siliceous schists (hornfels), there commences the belt of metamorphosed and in places cleaved diabases (metadiabases) that have still preserved a comparatively clear ophytic structure with albite and hornblende as the main component parts. The strike of this belt is West to East, and was traced from Pyrrhotine gorge to the Seidpakh mountain on the eastern shore of the Umba river. In places it is variegated by the occurrence of distinctly effusive varieties with relics of porphyritic structure, to which belong the albite-actinolite schists developed near the contact with the Khibiny, epidote and quartz mandelsteins and both porphyrites and tuffs of the Seidpakh mountain, abundantly met with along the upper course of the Umba river. Lastly, at the Ostrovsk rapids of the Umba river, both real volcanic breccia and porous lavas with fragments of up to 20 cm in diameter were found.

To the South of the Umbozero country road, the above-described rocks give place to foliated albite chlorite schists considerably enriched with calcite. A detailed petrographical study referred them to strongly metamorphosed and cleaved rocks of the spilite group. They also strictly maintain the West to East strike and run parallel to the first belt. Of rocks of another genesis enclosed in the above-described greenstone mass, we must first note thin strata of altered sedimentary rocks of the type of fine-grained micaceous schists and quartzites and, secondly, intrusions of albitophyres of greater thickness — by now considerably altered — outcropping on the Umba river above Verkhni Padun. Both the first and the second lie conformably to the whole mass of country rock.

During the summer of 1934, the above-described work was continued to the west, up to lake Imandra, including the Ekostrov peninsula. This work was executed by the Khibiny-Imandra Party of the Kola Expedition under N. Soustov. The results of this work were very interesting and

* From the works of the Khibiny-Imandra Party of the Kola Expedition of the Academy of Sciences, 1934.

in some respects most unexpected. The fundamental country rock here was the same as that described above, metadiabases, diabasic porphyrites, and foliated chlorite schists replacing them to the South. Almost without changing their West to East strike, they run continuously from the Pyrrhotine gorge to lake Imandra, preserving their general character and showing the greatest distribution. Large outcrops of ancient gabbros and feldspathic amphibolites, considerably intersected by river valleys, were found among them in the Ekostrov peninsula at the Medvezhya bay. A considerable pyrrhotine metallization is observed in places among the latter. The area of denuded gabbro occupies several square kilometres. South of them there lies a belt of gneisses with a West to East strike; their contact is hidden under overlying sediments. Further to the East gneisses were found at the Apatites Station (3 to 5 km south of it) and along the lower course of the river West Aikuaivenchiok. Everywhere they have a West to East strike with a gentle dip to the North (∠ 40—45°). They apparently come into contact with the albite-chlorite schists, although this has not been established directly, in view of the considerable development of sediments.

Moving further to the East of Apatites-Station along the railway branch Apatites—Khibinogorsk, the party discovered between the 7th and 8th kilometres among swamped areas separate outcrops of alkaline rocks, with a sharply expressed trachytoid structure. Some 6 to 8 kilometres further to the East, in the region of the upper course of the river West Aikuaivenchiok, these separate outcrops turn into immense continuous rocky outcrops lying along the two banks of the river and presenting excellent observational material. Thus, the total area occupied by these rocks is not less than 20 to 30 square kilometres.

A preliminary analysis has shown that these newly discovered rocks are alkaline syenites with a subordinate content of coloured components and with an almost constant presence of dark blue fluorite. Feldspars are represented by elongated laths of microcline-perthite, usually having a trachytoid arrangement; separate independent small albite crystals also occur. The fluorite either fills irregular fissures in the rock or forms primary magmatic segregations. Veinlets of 0.5 to 1 cm thick occur, but larger segregations are absent. Of the coloured minerals the following were recorded: biotite, hornblende, and pyroxene. Scales of white mica were also observed. But more frequently the coloured minerals have undergone considerable regrouping and recrystallization. In some specimens epidote is present in considerable quantities. These rocks are intersected by compact fine-grained veins, which must be most probably referred to orthophyres. They sometimes have a distinctly porphyritic structure. On the other hand, there occur schlieren segregations of a pegmatoid character with the development of large feldspars several centimetres long. Besides fluorite veinlets, rare segregations of galena, magnetite, and iron mica were to be found therein. Small veinlets of a white, radially structured mineral of the zeolite group were also observed.

A zone of pyrrhotine metallization was discovered along the southern contact of these rocks — in the diabases — and traced for 100 to 150 metres across the strike. The character of the metallization is the same as that observed in some areas of the Pyrrhotine gorge; veinlets several centimetres long and cockades of pyrrhotine irregularly permeate the rock, forming areas of greater or less enrichment. The probability of the dis-

work must be organized here as soon as possible. The contact itself is very well observable along the river West Aikuaivenchiok, where, besides pyrrhotines, xenoliths of greenstone rocks were recorded in alkaline syenites.

Lower down, soon after the diabases, chlorite schists occur again, among which, in a swampy depression, were found low hillocks with denuded dolomite country rock, which show a conformable attitude with the surrounding rock mass; dip NO:10, ∠ 40—45°. Their strike along their outcrops is about 100 metres, their visible thickness 30 to 40 metres. They show two varieties: one is compact, fine-grained, of a pure white colour, and does not effervesce when in pieces with either strong or weak hydrochloric acid, the which points to its strong dolomitization. It shows in rock sections a homogeneous, fine-grained aggregate of carbonate grains. The quantity of quartz is negligible. A preliminary chemical analysis, carried out at the Khibinogorsk base of the Academy of Sciences, has confirmed its strong dolomitization. The analysis showed: CaO—29.76%, MgO—21.35%. The other variety is gray, fine-grained and, as the preceding one, somewhat marble-like. The analysis of this variety, carried out at the same laboratory, showed different values: CaO — 40.42%, MgO — 2.4%. Here we evidently have to deal with weakly dolomitized limestone. Further research in the direction of the strike discovered dolomites at two more points, the nearer one 4 to 5 kilometres from the railway line. If, judging by the attitude, we are dealing with the same horizon in all the three points discovered, then its total length is 5 to 6 kilometres, and, theoretically, may extend further. The correlation of the white and gray varieties as regards their thickness is not clear as yet and requires further investigation. In this connexion, we are confronted with the necessity of testing each layer and of organizing serious prospecting work. The urgent necessity of this work is indisputable, considering the great importance of limestones for the Kola peninsula in general and for the Kandalaksha constructions in particular.

Received
8. X. 1934.

Поправка. В статье Э. Асратяна, помещенной в № 3 Докладов Акад. Наук СССР (1934, том IV), в заголовках 3-й, 4-й и 5-й графы таблицы на стр. 147 вместо „мин." и „min." следует „сек." и „sec."

Corrigendum. In E. Hasratian's paper published in No 3 of the Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS (1934, vol. IV), in the 3rd, 4th, and 5th columns of the table (p. 147) instead of „min." should „sec."

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

НА **1935** ГОД ОТКРЫТА ПОДПИСКА

НА ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ПОПУЛЯРНЫЙ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ИЗДАВАЕМЫЙ АКАДЕМИЕЙ НАУК СССР

24-й год издания

„ПРИРОДА“

24-й год издания

Ответственный редактор акад. А. А. БОРИСЯК
Зам. ответственного редактора проф. Я. М. Урановский

Члены редакционной коллегии: акад. С. И. Вавилов, акад. Б. А. Келлер, акад. Н. С. Курнаков, проф. А. Ю. Харит, проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schaxel).

Отв. секретарь редакции д-р М. С. Королицкий.

Журнал популяризирует достижения современного естествознания в СССР и за границей, наиболее общие вопросы техники и медицины и освещает их связь с социалистическим строительством. Информируя читателей о новых данных в области конкретного знания, журнал вместе с тем освещает общие проблемы естественных наук, преодолевая реакционные направления в теоретическом естествознании.

В журнале представлены все основные отделы естественных наук, организованы также отделы: производительные силы Союза ССР, история и философия естествознания, новости науки, научные съезды и конференции, жизнь институтов и лабораторий, критика и библиография.

Редакторами отделов являются: *математики* — акад. С. Н. Бернштейн; *физики* и *астрономии* — акад. С. И. Вавилов; *химии* — акад. Н. С. Курнаков; *геологии* с *палеонтологией* — акад. А. А. Борисяк; *общей биологии* — проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schaxel); *ботаники* — акад. Б. А. Келлер; *зоологии* — акад. А. Н. Северцов; *физиологии* — чл.-корресп. АН проф. Л. А. Орбели; *генетики* — акад. Н. И. Вавилов; *микробиологии* — акад. Г. А. Надсон; *почвоведения* — чл.-корресп. АН проф. Б. Б. Полынов.

Журнал рассчитан на научных работников и аспирантов: естественников и общественников, на преподавателей естествознания высших и средних школ. Журнал стремится удовлетворить запросы всех, кто интересуется современным состоянием естественных наук, в частности широкие круги работников прикладного знания, сотрудников отраслевых институтов: физиков, химиков, растениеводов, животноводов, инженерно-технических, медицинских работников и т. д.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА: На год за 12 №№ . 15 руб. — коп.
На $^1/_2$ года за 6 №№ . 7 руб. 50 коп.

Подписку и деньги направлять в Сектор распространения Издательства Академии Наук СССР: Ленинград 164, В. О., Менделеевская лин., 1, тел. 5-92-62. Подписка принимается также доверенными Издательства, снабженными специальными удостоверениями.

Редакция: Ленинград 164, В. О., Менделеевская лин., 1, тел. 669-38 и 555-78.